

11/4/1 (Item 1 from file: 351)
DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

IM- *Image available*

AA- 1999-508496/ 199942 |

XR- <XRAM> C99-148510|

TI- Silicon compounds as flame retardants useful as a material for domestic appliances, OA instrument housings, etc.|

PA- ASahi Kasei Kogyo KK (ASAHI)|

AU- <INVENTORS> NISHIHARA H|

NC- 007|

NP- 003|

PN- WO 9940158 A1 19990812 WO 99JP500 A 19990205 199942 B|

PN- US 6454969 B1 20020924 WO 99JP500 A 19990205 200266

<AN> US 2000601701 A 20000804

PN- JP 2000530577 X 20021002 WO 99JP500 A 19990205 200270

<AN> JP 2000530577 A 19990205|

AN- <LOCAL> WO 99JP500 A 19990205; WO 99JP500 A 19990205; US 2000601701 A 20000804; WO 99JP500 A 19990205; JP 2000530577 A 19990205|

AN- <PR> JP 9824411 A 19980205|

FD- WO 9940158 A1 C08L-101/00

<DS> (National): CN DE ES JP KR SG US

FD- US 6454969 B1 C09K-021/00 Based on patent WO 9940158

FD- JP 2000530577 X C08L-101/00 Based on patent WO 9940158|

LA- WO 9940158 (J<PG> 93)|

DS- <NATIONAL> CN DE ES JP KR SG US|

AB- <PN> WO 9940158 A1|

AB- <NV> NOVELTY - A novel silicon compound flame retardant comprises a monomer, a polymer, or a mixture of these. The polymer is a homo-polymer or co-polymer, depending on the type of repeat units, which can be the same as or different from each other. The copolymer is a random, block or mutual copolymer.|

AB- <BASIC> DETAILED DESCRIPTION - The monomer is represented by general formula (1) and the polymer by general formula (1) having several repeat units. The repeat units are represented by general formula (2).

R1, R2=mono-valent 1-20C hydrocarbon group;

R3, R4=mono- or di-valent 1-12C hydrocarbon; when di-valent, they form a ring by bonding;

n=number-average=1 or greater

Complete definitions are given in the definitions section.

USE - The flame retardant is used for preparing a flame retardant composition usable as a material for domestic appliance housings, OA instrument housings, electronic or electric parts etc.

ADVANTAGE - The composition containing this flame retardant has excellent flame retardancy, impact-strength, heat-resistance etc.

pp; 93 DwgNo 0/6|

AB- <TF> TECHNOLOGY FOCUS - In (1) and (2) R1, R2 are 1-20C alkyl or a mono-valent 6-20C aromatic groups

R3 and R4 are 1-20C alkyl or di-valent 6-20C aromatic group, or 1-20C alkylene group or divalent 6-20C aromatic group, and all of R1, R2, R3 and R4 can not be alkyl groups at the same time. Another flame retardant contains at least two units selected from groups represented by general formulae (3), (4) and (5).

a1, a2, a3=1-20C alkyl groups;

A1, A2, A3=mono-valent aromatic groups;

The content of the aromatic groups is 10 to 90 mole% based on the total amount of R1 - R4. The flame retardant has a weight-average molecular wt. of 1,000 1,000,000 based on a gel permeation measurement. The flame retardant comprises a mixture of monomers and polymers (1), in which the content of the monomers is 1 wt.% or less. The temp at

which the flame retardant exhibits a wt. decrease of 1 % is 100 OC or higher. In the test the flame retardant is placed under an N2 atmosphere and is heated at a temperature rising at the rate of 40 OC/minute. The flame retardant has a color number based on JIS-K0101 of 20 or less. |

DE- <TITLE TERMS> SILICON; COMPOUND; FLAME; RETARD; USEFUL; MATERIAL; DOMESTIC; APPLIANCE; OA; INSTRUMENT; HOUSING |

DC- A26; A35; A60; A84; E11; E19 |

IC- <MAIN> C08L-101/00; C09K-021/00 |

IC- <ADDITIONAL> C07F-007/04; C08G-077/02; C08K-005/54; C08K-005/549; C08L-083/02; C08L-083/06; C09K-021/14 |

MC- <CPI> A06-A00B; A06-A00E; A09-A01; A12-D00D; E05-E03 |

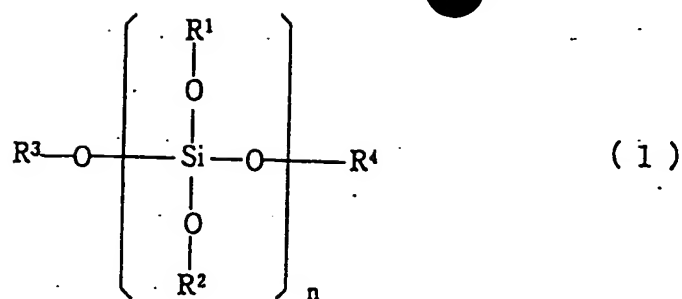
FS- CPI | |

?



(51) 国際特許分類6 C08L 101/00, 83/02, C08K 5/54, C09K 21/14, C08G 77/02	A1	(11) 国際公開番号 WO99/40158 (43) 国際公開日 1999年8月12日(12.08.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/00500 (22) 国際出願日 1999年2月5日(05.02.99) (30) 優先権データ 特願平10/24411 1998年2月5日(05.02.98) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 旭化成工業株式会社 (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒530-8205 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号 Osaka, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 西原 一(NISHIHARA, Hajime)[JP/JP] 〒235-0024 神奈川県横浜市磯子区森が丘1-25-8 Kanagawa, (JP) (74) 代理人 弁理士 吉岡正志(YOSHIOKA, Masashi) 〒107-0052 東京都港区赤坂1丁目3番5号 赤坂アビタシオンビル3階 Tokyo, (JP)		(81) 指定国 CN, DE, ES, JP, KR, SG, US 添付公開書類 国際調査報告書
(54)Title: SILICON COMPOUND FLAME RETARDANT (54)発明の名称 ケイ素含有難燃剤 <div style="text-align: center;"> </div> <div style="text-align: right;">(1)</div>		
(57) Abstract A novel silicon compound flame retardant for organic polymers, characterized by comprising a monomer, a polymer, or a mixture of these which are represented by formula (1) wherein R ¹ and R ² each independently represents a monovalent C ₁₋₂₀ hydrocarbon group; R ³ and R ⁴ each independently represents a mono- or divalent C ₁₋₂₀ hydrocarbon group, provided when R ³ and R ⁴ each independently represents a divalent C ₁₋₂₀ hydrocarbon group, then R ³ and R ⁴ are bonded to each other to form a ring; and n is 1 or larger in terms of number-average value.		

式 (1)



[式中、 R^1 及び R^2 は各々独立して1価の $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ の炭化水素基を表し； R^3 及び R^4 は各々独立して1価又は2価の $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ の炭化水素基を表し、但し、 R^3 及び R^4 が各々独立して2価の $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ の炭化水素基を表す場合、 R^3 と R^4 は同時に2価であり、且つ、互いに結合して環を形成し；そして n は、数平均 n 値で表わして1以上である。]で表される単量体、重合体又はそれらの混合物を包含してなることを特徴とする新規な有機重合体用ケイ素含有難燃剤が開示される。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール
AL	アルバニア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AM	アルメニア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AT	オーストリア	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AU	オーストラリア	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BG	ブルガナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BF	ブルガリア	GW	ギニア・ビサオ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	ML	マリ	UA	ウクライナ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
CA	カナダ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	US	米国
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CH	スイス	IN	インド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CI	コートジボアール	IS	アイスランド	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CM	カメルーン	IT	イタリア	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CN	中国	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CU	キューバ	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CY	キプロス	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CZ	チェコ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	KR	韓国	RU	ロシア		
DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
EE	エストニア	LC	セントルシア	SE	スウェーデン		

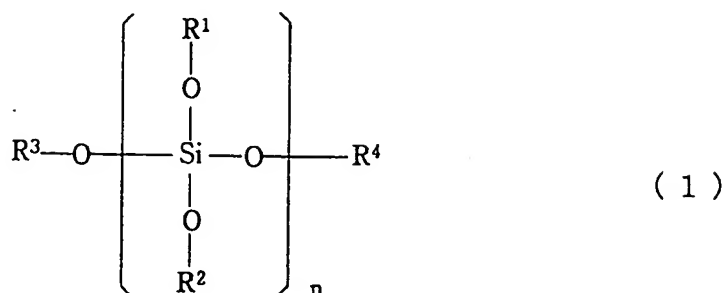
明 細 書

ケイ素含有難燃剤

技術分野

本発明はケイ素含有難燃剤に関する。更に詳細には、式

(1) :



[式中、 R^1 及び R^2 は各々独立して1価の C_1-C_{20} の炭化水素基を表し； R^3 及び R^4 は各々独立して1価又は2価の C_1-C_{20} の炭化水素基を表し、但し、 R^3 及び R^4 が各々独立して2価の C_1-C_{20} の炭化水素基を表す場合、 R^3 と R^4 は同時に2価であり、且つ、互いに結合して環を形成し；そして n は、数平均 n 値で表わして1以上である。]で表される単量体、重合体又はそれらの混合物を包含してなることを特徴とする新規な有機重合体用ケイ素含有難燃剤に関する。

本発明は又、上記のケイ素含有難燃剤を有機重合体に添加することを特徴とする有機重合体の難燃化方法に関するものである。本発明のケイ素含有難燃剤を有機重合体に添加すると、得られた組成物は高度な難燃性のみならず、衝撃強度及び耐熱性を発揮することができる。

従来技術

合成樹脂、エラストマー等の重合体は、ガラスや金属と比較して、優れた成形性及び耐衝撃性を有することから、自動車部品、家電部品、OA機器部品を始めとする多岐の分野で使用されている。しかし、重合体の用途はその易燃性によって制限されるため、種々の難燃化方法が提案されている。

重合体の難燃化方法としては、ハロゲン系、リン系、無機系の難燃剤を重合体に添加する方法が知られている。しかしながら、ハロゲン系難燃剤には、燃焼時に酸性ガスを発生し、燃焼炉を損傷したり酸性雨の原因となり、また、リサイクル性に乏しい等の環境問題に対する懸念が有る。また、リン系難燃剤は加水分解しやすく、これを含有した成形体が風雨にさらされると、難燃剤が溶け出して富栄養化の原因になり、また、リサイクル性に欠ける等の問題がある。更に、リン系や無機系難燃剤を用いた重合体は、熱安定性、衝撃強度、成形加工流動性及び耐熱性が必ずしも満足できるものではないため、重合体の工業的用途が狭められている。

また、近年火災に対する安全性の要求がとみにクローズアップされており、更に高度な難燃化技術が開発されているが、他方、それに伴う、環境問題の発生や重合体の機械的性質の低下という問題があった。

この問題を解決するために、上記の諸問題を伴わないケイ

素を含有する難燃剤を用いた難燃化技術が開発されている。

ケイ素系難燃剤の一つの例として、ジメチルシリコーン等のシリコーン又はシリコーン樹脂が知られている。シリコーンやシリコーン樹脂を含有する難燃性樹脂組成物は、ハロゲン系やリン系難燃剤のようなリサイクル性、環境に関する問題は解決されたものの、難燃性が劣るために、実用的な使用に耐えることができない。

また、ケイ素系難燃剤のもう一つの例として、有機シリケート化合物が知られている。例えば、芳香族ポリカーボネートとシリケート樹脂からなる難燃性組成物が開示されている（EP 4 1 5 0 7 0 A 2：日本国特開平 3 - 1 4 3 9 5 1 号公報に対応）。しかし、上記有機シリケート樹脂は分岐・架橋構造を有しているために、難燃性を付与しようとしている樹脂との分散性が悪く、かつ難燃剤としての性能が充分ではない。

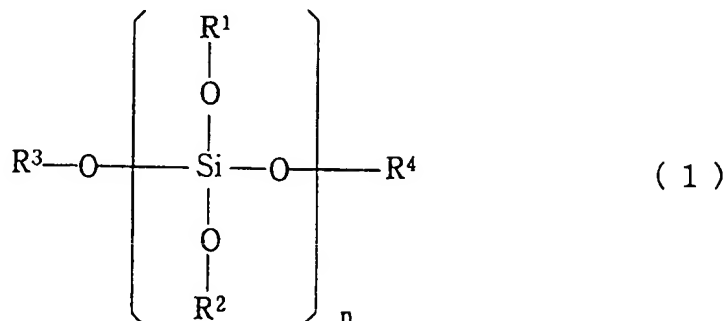
また、ポリカーボネート樹脂／ポリメチルエトキシシロキサン／酸化チタン／ポリテトラフルオロエチレン／ハロゲン系難燃剤／熱可塑性エラストマーからなる難燃性樹脂組成物（日本国特開平 9 - 1 1 1 1 0 9 号公報）が知られている。上記組成物では、側鎖に $\text{Si}-\text{O}-\text{R}$ と $\text{Si}-\text{R}$ （R は炭化水素基である）の両方を有している直鎖状有機シリケート化合物の一つであるオルガノアルコキシポリシロキサンを難燃剤として用いており、これは $\text{Si}-\text{R}$ が存在するために難燃

性が充分ではない。

更に、直鎖状の有機シリケートを含む重合体及び組成物が知られている〔EP 771835 A.2（日本国特開平9-165452号及び日本国特開平9-165451号に対応）、日本国特開平7-48454号公報、日本国特開平9-208744号公報〕。しかし、これらに開示されている組成物は塗料用組成物であり、直鎖状の有機シリケートは、塗料用組成物において、単に硬化剤としての目的で用いられているだけで、直鎖状有機シリケート化合物が高度な難燃性、衝撃強度及び耐熱性を重合体に付与することができるということは知られていなかった。

発明の概要

このような状況下、本発明者は、上記のような問題点のない、卓越した難燃性を付与することが可能な難燃剤を開発すべく鋭意検討した。その結果、式（1）：



〔式中、 R^1 及び R^2 は各々独立して1価の C_1-C_{20} の炭化水素基を表し； R^3 及び R^4 は各々独立して1価又は2価の C

$C_1 - C_{20}$ の炭化水素基を表し、但し、 R^3 及び R^4 が各々独立して2価の $C_1 - C_{20}$ の炭化水素基を表す場合、 R^3 と R^4 は同時に2価であり、且つ、互いに結合して環を形成し；そして n は、数平均 n 値で表わして1以上である。〕で表される単量体、重合体又はそれらの混合物を包含してなる特定のケイ素含有難燃剤が、驚くべきことに有機重合体の難燃性を飛躍的に向上させることが可能であるのみならず、衝撃強度及び耐熱性を付与することのできることを見出した。この知見に基づき本発明を完成した。

したがって、本発明の1つの目的は、有機重合体に、卓越した難燃性のみならず、衝撃強度及び耐熱性を付与することが可能なケイ素含有難燃剤を提供することにある。

本発明の他の1つの目的は、上記のケイ素含有難燃剤を有機重合体に添加することを含む、有機重合体の難燃化方法を提供することにある。

図面の簡単な説明

図面において：

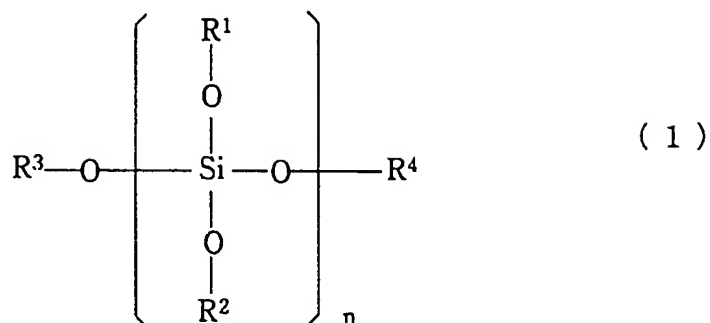
図1(a)及び図1(b)は、示差走査熱量測定法(DSC法)によって行われたガラス転移温度(T_g)、発熱ピークの立ち上がり温度及びピーク温度の測定方法において、得られたチャートから T_g 、立ち上がり温度及びピーク温度を求める方法を示す図であり；

図 2 (a) はポリフェニレンエーテル (P P E) /有機シリケート以外の難燃剤 [(1,3-フェニレンビス (ジフェニルホスフェート))] (F P) /シリケート (F R 1) (重量比 : 1 / 1 / 1) 組成物 (実施例 2) について、また図 2 (b) はポリフェニレンエーテル (P P E) /シリケート (F R 1) (重量比 : 1 / 1) 組成物 (実施例 1) について、圧縮成形法によって得られたシリケートを含有する成形材料の熱重量分析法 (thermogravimetric analysis, T G A 法) によって測定した熱分解挙動を示したグラフであり (ここで、○は各成分に相互作用がないと仮定して各成分の T G A 測定データの加成性に基づいて算出された計算値を表し、●は実測値を表す) ;そして

図 3 (a) はポリフェニレンエーテル (P P E) /有機シリケート以外の難燃剤 [(1,3-フェニレンビス (ジフェニルホスフェート))] (F P) /シリコーン (f r 3) (重量比 : 1 / 1 / 1) 組成物 (比較例 2) について、また図 3 (b) はポリフェニレンエーテル (P P E) /シリコーン (f r 3) (重量比 : 1 / 1) 組成物 (比較例 1) について、圧縮成形法によって得られたシリコーンを含有する成形材料の熱重量分析法 (T G A 法) によって測定した熱分解挙動を示したグラフである (ここで、○は各成分に相互作用がないと仮定して各成分の T G A 測定データの加成性に基づいて算出された計算値を表し、●は実測値を表す) 。

発明の詳細な説明

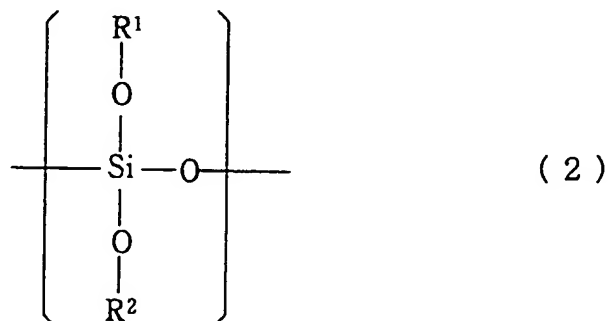
本発明の 1 つの態様によれば、下記式 (1) :



[式中、 R^1 及び R^2 は各々独立して 1 価の $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ の炭化水素基を表し；
 R^3 及び R^4 は各々独立して 1 価又は 2 価の $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ の炭化水素基を表し、但し、 R^3 及び R^4 が各々独立して 2 価の $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ の炭化水素基を表す場合、 R^3 と R^4 は同時に 2 価であり、且つ、互いに結合して環を形成し；そして
 n は、数平均 n 値で表わして 1 以上である。]

で表される単量体、重合体又はそれらの混合物を包含してなり、

上記重合体は、下記式 (2) :



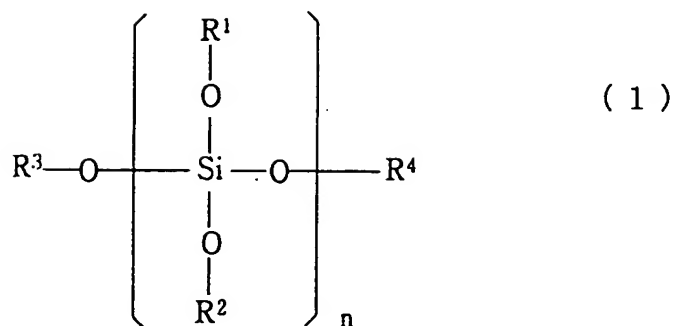
[式中、 R^1 及び R^2 は各々式(1)において定義した通りである。]

で表わされる複数の繰り返し単位を含有し、該繰り返し単位は同じでも異なってもよく、従って上記重合体は単独重合体又は共重合体であり、その際、該共重合体は、ランダム共重合体、ブロック共重合体又は交互共重合体である、ことを特徴とする有機重合体用ケイ素含有難燃剤が提供される。

また、本発明の他の1つの態様によれば、有機重合体に難燃性を付与する方法であって、有機重合体にケイ素含有難燃剤を添加することを包含することを特徴とする方法が提供される。

次に、本発明の理解を容易にするために、まず、本発明の基本的特徴及び好ましい諸態様を列挙する。

1. 下記式(1)：



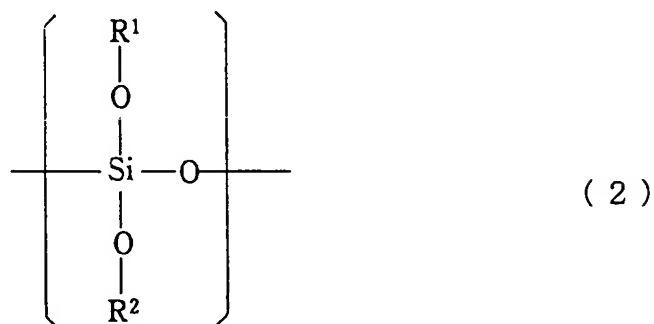
[式中、 R^1 及び R^2 は各々独立して1価の $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ の炭化水素基を表し；

R^3 及び R^4 は各々独立して1価又は2価の $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ の炭化水素基を表し、但し、 R^3 及び R^4 が各々独立して2価の $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ の炭化水素基を表す場合、 R^3 と R^4 は同時に2価であり、且つ、互いに結合して環を形成し；そして

n は、数平均 n 値で表わして1以上である。]

で表される単量体、重合体又はそれらの混合物を包含してなり、

上記重合体は、下記式(2)：



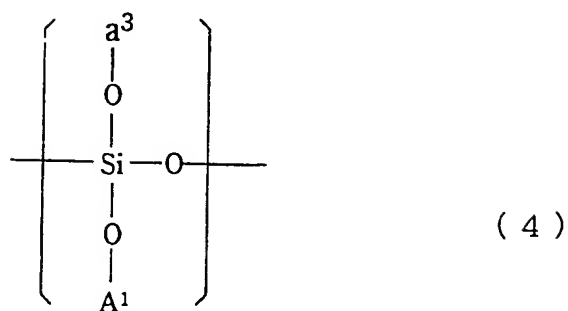
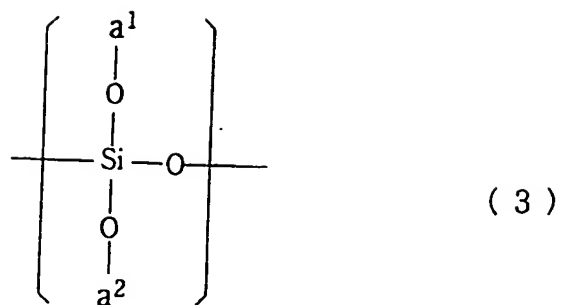
[式中、 R^1 及び R^2 は各々式(1)において定義した通りである。]

で表わされる複数の繰り返し単位を含有し、該繰り返し単位は同じでも異なってもよく、従って上記重合体は単独重合体又は共重合体であり、その際、該共重合体は、ランダム共重合体、ブロック共重合体又は交互共重合体である、ことを特徴とする有機重合体用ケイ素含有難燃剤。

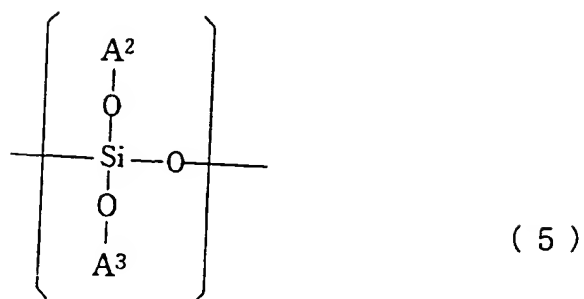
2. 式(1)及び式(2)の R^1 及び R^2 は、各々独立して C_1-C_{20} のアルキル基又は1価の C_6-C_{20} の芳香族基を表し、式(1)の R^3 及び R^4 は、各々独立して C_1-C_{20} のアルキル基又は1価の C_6-C_{20} の芳香族基、又は独立して C_1-C_{20} のアルキレン基又は2価の C_6-C_{20} の芳香族基を表し、但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 の全てが同時にアルキル基又は1価の芳香族基であることはなく、その際、 R^3 及び R^4 が各々独立して C_1-C_{20} のアルキレン基又は2価の C_6-C_{20} の芳香族基を表す場合には、上記但し書きにおけるアルキレン基と2価の芳香族基は、それぞれアルキル基と1価の芳香族基と見なすことを特徴とする前項1に記載の難燃剤。

3. 全体として下記式(3)～(5)からなる群より選ばれる少なくとも2種の単位を含むことを特徴とする前項1又は

2 に記載の難燃剤。



、及び



[式中、 a^1 、 a^2 、及び a^3 は各々独立して $C_1 - C_{20}$ のアルキル基を表し、；そして

A^1 、 A^2 及び A^3 は各々独立して1価の

C₆ - C₂₀の芳香族基を表す。]

4. R¹、R²、R³及びR⁴の全モル量に対して、該芳香族基が10～90モル%存在することを特徴とする前項2又は3に記載の難燃剤。

5. R¹及びR²が各々独立してメチル基、ブチル基、フェニル基又はベンジル基を表し、そして、R³及びR⁴が各々独立してメチル基、ブチル基、フェニル基又はベンジル基、又は独立してメチレン基、ブチレン基、フェニレン基又はベンジリレン基を表すことを特徴とする前項1～4のいずれかに記載の難燃剤。

6. 式(1)のnが10以上であることを特徴とする前項1～5のいずれかに記載の難燃剤。

7. ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)により測定して1,000～1,000,000の重量平均分子量を有することを特徴とする前項1～6のいずれかに記載の難燃剤。

8. 式(1)で表される単量体及び式(1)で表される重合体の混合物を包含してなり、該単量体は、上記混合物の重量

に対して 1 重量 % 以下存在することを特徴とする前項 1 ～ 7 のいずれかに記載の難燃剤。

9. 難燃剤を窒素ガス雰囲気置き、雰囲気温度を 40℃ / 分の昇温速度で 100℃ 以上に加熱する加熱試験によって測定して、1%の重量減少を示す温度が 100℃ 以上であることを特徴とする前項 1 ～ 8 のいずれかに記載の難燃剤。

10. JIS-K0101 規定にしたがって測定した色数 (APHA) が 20 以下であることを特徴とする前項 1 ～ 9 のいずれかに記載の難燃剤。

11. 有機重合体に難燃性を付与する方法であって、有機重合体に前項 1 ～ 10 のいずれかに記載のケイ素含有難燃剤を添加することを包含することを特徴とする方法。

以下、本発明を詳しく説明する。

本発明の難燃剤は、ケイ素原子を含有することが重要である。ケイ素原子は表面エネルギーの低い元素であるために、これを含有した難燃剤を有機重合体に添加した場合、得られた組成物からなる成形体の表面に難燃剤が偏析する。その結果、成形体が燃焼する際に高濃度の難燃剤が表面に存在して卓越した難燃性が発現する。特に、成形体表面から 50 Å

(オングストローム) (5 nm) の深さまでの、ケイ素原子のX線光電子スペクトル法によって求めた平均濃度 C^1 (%) と、成形体全体のケイ素原子の蛍光X線法によって求めた平均濃度 C^2 (%) との比である C^1/C^2 が 2 ~ 100 である場合は、その成形体は卓越した難燃性材料となる。

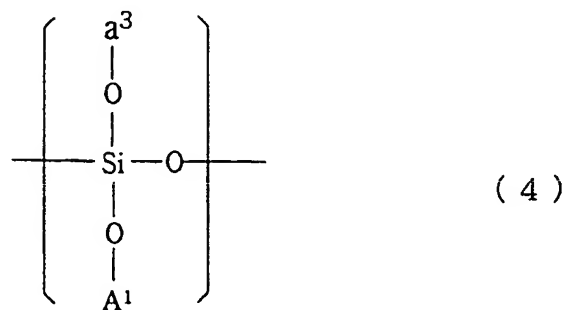
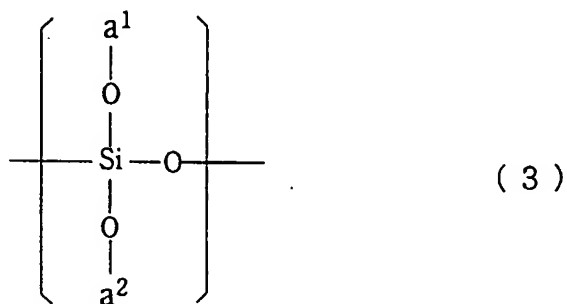
また、本発明のケイ素含有難燃剤は、 $Si-O-R$ (R は炭化水素基) の結合を有する単量体、重合体又はその混合物からなることが必須である。 $Si-R$ 結合より $Si-O-R$ 結合の方が、燃焼時に容易に反応して断熱バリアー層としてのシリカ被膜を形成するために、難燃化の活性が高くなることが見出された。

更に、本発明のケイ素含有難燃剤において、式 (1) で表わされる重合体は、直鎖状有機シリケート又は直鎖状有機シリケートが環を形成したものからなる。分岐したり架橋した有機シリケートは、側鎖の $Si-O-R$ の濃度が減少して、その分 $Si-O-Si$ 濃度が増大する。例えば、ポリカーボネートとの組成物において、カーボネート基と $Si-O-R$ の燃焼時の反応と、カーボネート基と $Si-O-Si$ の燃焼時の反応を比較すると、前者がより炭化被膜を形成し易いことが分かった。

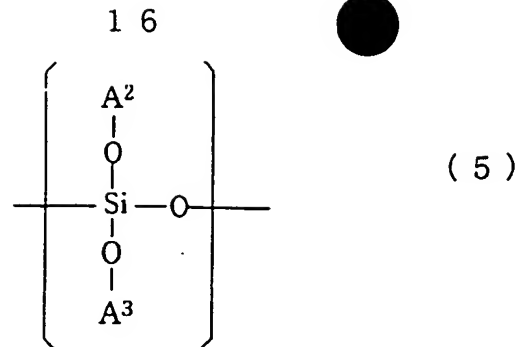
本発明のケイ素含有難燃剤において、上記式 (1) 及び式 (2) の R^1 及び R^2 は、各々独立して C_1-C_{20} のアルキル基又は 1 価の C_6-C_{20} の芳香族基を表すことが好ましく、

そして、式(1)の R^3 及び R^4 は、各々独立して C_1-C_{20} のアルキル基又は1価の C_6-C_{20} の芳香族基、又は独立して C_1-C_{20} のアルキレン基又は2価の C_6-C_{20} の芳香族基を表すことが好ましいが、但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 の全てが同時にアルキル基又は1価の芳香族基であることはなく、その際、 R^3 及び R^4 が各々独立して C_1-C_{20} のアルキレン基又は2価の C_6-C_{20} の芳香族基を表す場合には、上記但し書きにおけるアルキレン基と2価の芳香族基は、それぞれアルキル基と1価の芳香族基と見なす。

また、本発明のケイ素含有難燃剤は、全体として下記式(3)～(5)からなる群より選ばれる少なくとも2種の単位を含むことが好ましい。



、及び



[式中、 a^1 、 a^2 、及び a^3 は各々独立して C_1-C_{20} のアルキル基を表し、；そして

A^1 、 A^2 及び A^3 は各々独立して1価の C_6-C_{20} の芳香族基を表す。]

本発明のケイ素含有難燃剤において、式(1)の R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 のどれかの置換基として芳香族基を含有する場合、式(1)における R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 の全モル数に対して、芳香族基が10～90モル%存在することが好ましく、10～50モル%存在することがより好ましい。

また、式(1)及び式(2)において、 R^1 及び R^2 は各々独立してメチル基、ブチル基、フェニル基又はベンジル基を表すことがより好ましい。そして、式(1)において、 R^3 及び R^4 は各々独立してメチル基、ブチル基、フェニル基又はベンジル基、又は独立してメチレン基、ブチレン基、フェニレン基又はベンジリレン基を表すことがより好ましい。

本発明のケイ素含有難燃剤において、式(1)の R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 のどれかの置換基としてフェニル基を含有する場合、式(1)の $R^1 \sim R^4$ の全モル数に対して、フェニル基が

10～90モル％存在すると、耐水性、熱安定性及び芳香族系樹脂との相溶性が向上するので好ましい。置換基としてのフェニル基が90モル％を越えると、本発明のケイ素含有難燃剤を芳香族基含有重合体に添加する場合、重合体との相溶性が非常に良いためにケイ素含有難燃剤が重合体中に均一に分散し、ケイ素原子の表面濃度が低下して難燃性が低下傾向にある。一方、フェニル基が10モル％未満では、芳香族基含有重合体との相溶性が低く、表面にケイ素含有難燃剤がブリードする傾向にあるので好ましくない。ケイ素含有難燃剤を重合体に添加する場合、その重合体とケイ素難燃剤の溶解性パラメーター（SP値）の差である ΔSP が、 $0.5 \sim 3.0 (\text{Cal} / \text{cm}^3)^{1/2}$ であるのが好ましい。

本発明のケイ素含有難燃剤において、式（1）における n は数平均 n 値を示し、その値の範囲には特に制限はないが、安定性、特に引火点、及び耐加水分解性の観点から、 n は好ましくは10以上、更に好ましくは20以上、最も好ましくは100以上である。 n が10未満ではケイ素含有難燃剤が揮発しやすく、成形加工時に問題が起きることがある。（なお、後記する実施例においては、 n 値が小数点以下を含む場合には、四捨五入した値を示す。）

本発明のケイ素含有難燃剤の具体例としては、オルソケイ酸エステル及びその加水分解縮合物、オルガノアルコキシポリシロキサン、オルガノアリーロキシポリシロキサン等が挙げられる。

本発明のケイ素含有難燃剤の分子量の範囲には、特に限定はないが、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）により測定して、標準ポリスチレンを用いて得た校正曲線で換算して1,000～1,000,000の重量平均分子量を有することが好ましい。

また、本発明のケイ素含有難燃剤が、式（1）で表される単量体及び重合体の混合物からなる場合、上記単量体の量は、上記混合物の重量に対して1重量%以下であることが、揮発性の観点から好ましい。

熱安定性の指標として、ケイ素含有難燃剤を窒素ガス雰囲気置き、雰囲気温度を40℃/分の昇温速度で100℃以上に加熱する加熱試験によって測定して、1%の重量減少を示す温度が100℃以上であることが好ましく、200℃以上であると更に好ましい。

また、本発明のケイ素含有難燃剤の色については特に制限はないが、JIS-K0101規定にしたがって測定した色数（APHA）が20以下であることが好ましい。

本発明のケイ素含有難燃剤における式（1）の有機シリケートは、例えば、テトラアルコキシシラン又はテトラアリー

ロキシシラン等のシラン化合物の部分加水分解により製造され、 n 値は加水分解率により制御することができる。

ここで、テトラアルコキシシランまたはテトラアリーロキシシラン等のシラン化合物は、ケイ素とアルコール類との反応、ケイ素ハロゲン化物とアルコール類との反応、あるいはアルコキシシラン類またはアリーロキシシラン類とアルコール類とのエステル交換反応等の方法により製造される。

テトラアルコキシシランまたはテトラアリーロキシシラン等のシラン化合物の部分加水分解縮合反応は、上記シラン化合物に対して、モル比で 0.85 ~ 1.2 倍当量の水を加え反応させることが好ましい。その際、所望により適宜触媒を加えることができる。例えば、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸等の無機酸、カルボン酸、スルホン酸等の有機酸等を用いることができるが、反応終了後、蒸留操作により容易に除去することから塩酸が好適である。塩酸の使用量は、テトラアルコキシシランまたはテトラアリーロキシシラン等のシラン化合物 1 モルに対して、通常 HCl として $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-1}$ モル、好ましくは $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルである。

また、溶媒の存在下で反応を行うことができるが、加水分解により生じるアルコール類を溶媒として用いるのが最も好ましい。溶媒の使用量は、テトラアルコキシシランまたはテトラアリーロキシシラン等のシラン化合物 1 重量部に対して、通常 0.1 ~ 10 重量部、好ましくは 0.1 ~ 1.5 重量部で

ある。上記シラン化合物の部分加水分解縮合反応は、所定量の水を所望により適宜攪拌しながら加えるのが一般的である。加熱または昇温して、還流状態で加水分解縮合反応を進行させる。還流温度は溶媒の沸点に近い温度で行う。還流の反応時間は、触媒の種類にもよるが、通常0.5～10時間、好ましくは2～5時間である。

次いで、部分加水分解縮合反応により生成したアルコール類を留出させる。留出させる方法としては各種の蒸留、蒸発操作が適用できる。即ち、常圧または減圧下でアルコール類の沸点以上に加熱して留出させる方法、または沸点未満であっても窒素、炭酸ガス、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスを導入して留出させる方法等がある。工業的には常圧で80～200℃、好ましくは120～180℃まで溶液で加熱、留去させる方法が適している。工業的实施の際には、この範囲の温度まで昇温し、その後そのままの温度で0.5～10時間、好ましくは1～5時間保ち、反応を完結させることにより多量の均一な生成物を得ることができ効率的である。

このようにして得られた反応生成物は、残留するアルコール類、テトラアルコキシシランまたはテトラアリーロキシシラン等のシラン化合物が、それぞれ1重量%以下であることが好ましい。

残留するアルコール類の除去方法は、アルコール類の-OH基を縮合させるか、またはエステル交換反応によりアルコ

キシ基またはアリーロキシ基とする方法等が挙げられる。

また、上記のテトラアルコキシシランまたはテトラアリーロキシシラン等のシラン化合物の除去方法は、溶媒留去と同じく、各種の蒸留、蒸発操作が適用できる。即ち、常圧または減圧下でモノマー沸点以上に溶液を加熱して留出させる方法、または沸点未満の加熱であっても窒素、炭酸ガス、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスを吹き込む方法が最も簡便である。この際の温度は通常100～250℃、好ましくは120～200℃である。

本発明のケイ素含有難燃剤において、式(1)及び式(2)の R^1 及び R^2 が、各々独立して C_1-C_{20} のアルキル基又は1価の C_6-C_{20} の芳香族基を表し、式(1)の R^3 及び R^4 が、各々独立して C_1-C_{20} のアルキル基又は1価の C_6-C_{20} の芳香族基、又は独立して C_1-C_{20} のアルキレン基又は2価の C_6-C_{20} の芳香族基を表すが、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 の少なくとも1つが芳香族基である場合、本発明の難燃剤は、難燃剤以外の用途にも有用であり、例えば、樹脂、金属、ガラス等に耐傷性、耐光性、耐候性、潤滑性、摺動性、帯電防止性等の表面特性を改良するための表面改質剤、あるいは塗料に添加して塗膜特性を改良するための塗料改質剤、その他接着剤、粘度制御剤、熱線吸収剤等の機能特性付与剤として使用することができる。

有機重合体に難燃性を付与する本発明の方法において、ケ

イ素含有難燃剤〔以下、屢々、“ケイ素含有難燃剤（Ａ）”と称す。〕を添加することが可能な有機重合体〔以下、屢々、“重合体（Ｂ）”と称す。〕としては、ゴム状重合体、熱可塑性樹脂、または熱硬化性樹脂等であるが、その中でも、熱可塑性樹脂が特に好ましい。

ケイ素含有難燃剤（Ａ）を重合体（Ｂ）に添加する場合、重合体（Ｂ）１００重量部に対して、ケイ素含有難燃剤（Ａ）の量は、０．０１～１００重量部が好ましく、更に好ましくは１～５０重量部、最も好ましくは１～２０重量部である。

重合体（Ｂ）の一つであるゴム状重合体は、ガラス転移温度（Ｔｇ）が－３０℃以下であることが好ましく、Ｔｇが－３０℃を越えると耐衝撃性が低下する傾向にある。〔尚、Ｔｇの求め方は、図１（ａ）及び後述する実施例の測定法の説明を参照。〕

このようなゴム状重合体の例として、ポリブタジエン、ポリ（スチレンーブタジエン）、ポリ（アクリロニトリルーブタジエン）等のジエン系ゴム、上記ジエン系ゴムを水素添加した飽和ゴム、イソプレンゴム、クロロプレンゴム、ポリアクリル酸ブチル等のアクリル系ゴム、エチレンープロピレ共重合体ゴム、エチレンープロピレンンージエンモノマー三元共重合体ゴム（ＥＰＤＭ）、エチレンーオクテン共重合体ゴム等の架橋ゴムまたは非架橋ゴム、及び上記ゴム成分を含有する熱可塑性エラストマー等を挙げることができる。

上記熱可塑性エラストマーとして、ポリスチレン系熱可塑性エラストマーが好ましく、芳香族ビニル単位と共役ジエン単位からなるブロック共重合体、または共役ジエン単位部分が部分的に水素添加またはエポキシ変性されたブロック共重合体等を用いることができる。

上記ブロック共重合体を構成する芳香族ビニル単量体の例として、スチレン、 α -メチルスチレン、パラメチルスチレン、p-クロロスチレン、p-ブロモスチレン、2, 4, 5-トリブロモスチレン等を挙げることができ、そのうちスチレンが最も好ましいが、スチレンを主体に上記以外の芳香族ビニル単量体を共重合してもよい。

また、上記ブロック共重合体を構成する共役ジエン単量体の例として、1, 3-ブタジエン、イソプレン等を挙げることができる。

そして、ブロック共重合体のブロック構造は、芳香族ビニル単位からなる重合体ブロックをSで表示し、共役ジエン及び／またはその部分的に水素添加された単位からなる重合体ブロックをBで表示する場合、SB、S(BS)_n、(但し、nは1～3の整数)、S(BSB)_n、(但し、nは1～2の整数)のリニアブロック共重合体や、(SB)_nX(但し、nは3～6の整数。Xは四塩化ケイ素、四塩化スズ、ポリエポキシ化合物等のカップリング剤残基。)で示され、B部分を結合中心とする星状(スター状)ブロック共重合体で

あることが好ましい。なかでもS Bの2型、S B Sの3型、S B S Bの4型のリニアブロック共重合体が好ましい。

本発明のケイ素含有難燃剤(A)と共に用いることができる重合体(B)の一つである熱可塑性樹脂は、ケイ素含有難燃剤(A)と相溶もしくは均一分散し得るものであればとくに制限はない。例えば、ポリスチレン系、ポリフェニレンエーテル系、ポリオレフィン系、ポリ塩化ビニル系、ポリアミド系、ポリエステル系、ポリフェニレンスルフィド系、ポリカーボネート系、ポリメタクリレート系熱可塑性樹脂を単独もしくは二種以上を混合したものを使用することができる。この中で、ポリフェニレンエーテル系、ポリスチレン系及びポリカーボネート系の熱可塑性樹脂が好ましく、ポリカーボネート系の熱可塑性樹脂がより好ましい。

上記の熱可塑性樹脂の一つである芳香族ポリカーボネートは、芳香族ホモポリカーボネートと芳香族コポリカーボネートより選ぶことができる。製造方法としては、2官能フェノール系化合物に苛性アルカリ及び溶剤の存在下でホスゲンを吹き込むホスゲン法、あるいは、例えば、2官能フェノール系化合物と炭酸ジエチルとを触媒の存在下でエステル交換させるエステル交換法を挙げることができる。該芳香族ポリカーボネートは粘度平均分子量が1万～10万の範囲が好適である。ここで、上記2官能フェノール系化合物は、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2'-ビ

ス（４－ヒドロキシ－３，５－ジメチルフェニル）プロパン、
ビス（４－ヒドロキシフェニル）メタン、１，１’－ビス
（４－ヒドロキシフェニル）エタン、２，２’－ビス（４－
ヒドロキシフェニル）ブタン、２，２’－ビス（４－ヒドロ
キシ－３，５－ジフェニル）ブタン、２，２’－ビス（４－
ヒドロキシ－３，５－ジプロピルフェニル）プロパン、１，
１’－ビス（４－ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、１
－フェニル－１，１’－ビス（４－ヒドロキシフェニル）エ
タン等であり、特に２，２’－ビス（４－ヒドロキシフェニ
ル）プロパン〔ビスフェノールＡ〕が好ましい。本発明にお
いて、これらの２官能フェノール系化合物は、単独で用いて
もよいし、あるいはそれらを併用してもよい。

また、本発明のケイ素含有難燃剤（Ａ）と共に用いること
ができる重合体（Ｂ）の一つとして、スチレン系重合体が挙
げられる。スチレン系重合体は、ゴム変性スチレン系重合体
及び／またはゴム非変性スチレン系重合体であり、特にゴム
変性スチレン系重合体単独またはゴム変性スチレン系重合体
とゴム非変性スチレン系重合体からなるものが好ましく、ケ
イ素含有難燃剤（Ａ）と相溶もしくは均一分散し得るもので
あれば特に制限はない。このようなゴム変性スチレン系重合
体は、ビニル芳香族系重合体よりなるマトリックス中にゴム
状重合体が粒子状に分散してなる重合体をいい、ゴム状重合
体の存在下に、芳香族ビニル単量体及び所望により、これと

共重合可能なビニル単量体を加えて単量体混合物を公知の塊状重合、乳化重合、懸濁重合等の重合方法により得られる。

このような重合体の例としては、耐衝撃性ポリスチレン（HIPS）、ABS樹脂（アクリロニトリル―ブタジエンスチレン共重合体）、AAS樹脂（アクリロニトリル―アクリルゴム―スチレン共重合体）、AES樹脂（アクリロニトリル―エチレンプロピレンゴム―スチレン共重合体）等が挙げられる。

ここで、スチレン系重合体に含まれるゴム状重合体は、ガラス転移温度（ T_g ）が -30°C 以下であることが好ましく、 T_g が -30°C を越えると耐衝撃性が低下する傾向にある。

このようなゴム状重合体の例としては、前記したポリブタジエン、ポリ（スチレン―ブタジエン）、ポリ（アクリロニトリル―ブタジエン）等のジエン系ゴム、上記ジエンゴムを水素添加した飽和ゴム、イソpreneゴム、クロロpreneゴム、ポリアクリル酸ブチル等のアクリル系ゴム、エチレン―プロピレ共重合体ゴム、エチレン―プロピレン―ジエンモノマー三元共重合体ゴム（EPDM）、及びエチレン―オクテン共重合体ゴム等を挙げることができ、ジエン系ゴムが特に好ましい。

上記のゴム状重合体の存在下に重合させるグラフト重合可能な単量体混合物中の必須成分の芳香族ビニル単量体は、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、パラメチルスチレン等であり、スチレンが最も好ましいが、スチレンを主体に上記他の芳香族ビニル単量体を共重合してもよい。

また、ゴム変性スチレン系重合体の成分として、所望により芳香族ビニル単量体に共重合可能な単量体成分を一種以上導入することができる。耐油性を高める必要がある場合は、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル単量体を用いることができる。そして、芳香族ビニル単量体とのブレンド時の熔融粘度を低下させる必要がある場合は、炭素数が1～8のアルキル基からなるアクリル酸エステルを用いることができる。また更に、樹脂組成物の耐熱性を更に高める必要がある場合は、 α -メチルスチレン、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、N-置換マレイミド等の単量体を共重合してもよい。

単量体混合物中に占める上記芳香族ビニル単量体と共重合可能なビニル単量体の含量は0～40重量%である。

ゴム変性スチレン系重合体におけるゴム状重合体は、好ましくは5～80重量%、特に好ましくは10～50重量%、グラフト重合可能な単量体混合物は、好ましくは95～20重量%、更に好ましくは90～50重量%の範囲にある。この範囲内では、目的とする重合体組成物の耐衝撃性と剛性の

バランスが向上する。更には、スチレン系重合体のゴム粒子径は、 $0.1 \sim 5.0 \mu\text{m}$ が好ましく、特に $0.2 \sim 3.0 \mu\text{m}$ が好適である。上記範囲内では、特に耐衝撃性が向上する。

ゴム変性スチレン系重合体の分子量の尺度である重合体部分の還元粘度 η_{sp}/c (0.5 g/dl 、 30°C 測定：マトリックス樹脂がポリスチレンの場合はトルエン溶液、マトリックスが不飽和ニトリル-芳香族ビニル共重合体の場合はメチルエチルケトンを使用)は、 $0.30 \sim 0.80 \text{ dl/g}$ の範囲にあることが好ましく、 $0.40 \sim 0.60 \text{ dl/g}$ の範囲にあることがより好ましい。ゴム変性スチレン系重合体の還元粘度 η_{sp}/c に関する上記要件を満たすための手段としては、重合開始剤量、重合温度、連鎖移動剤量の調整等を挙げることができる。

上記スチレン系重合体の中でも、特に耐熱性、耐油性が要求される場合は、結晶性のスチレン系重合体であるシンジオタクチックスチレン系重合体が好ましい。通常のアモルファスのアタックチックポリスチレンと比較して耐熱性、耐薬品性に優れる特徴を有しているものの、脆く、耐衝撃性に劣る欠点を有している。シンジオタクチック構造とは立体化学構造がシンジオタクチック構造、即ち炭素-炭素結合から形成されるポリマー主鎖に対して側鎖であるフェニル基が交互に反対方向に位置する立体構造を有することを意味していて、

そのタクティシティーは同位体炭素による核磁気共鳴法

(^{13}C -NMR法)により定量される。このようなスチレン系重合体は、ポリスチレン、ポリ(アルキルスチレン)、ポリ(ハロゲン化スチレン)、ポリ(アルコキシスチレン)、ポリ(ビニル安息香酸)及びこれらの混合物、あるいはこれらを主成分とする共重合体を意味する。ポリ(アルキルスチレン)としては、ポリ(メチルスチレン)、ポリ(エチルスチレン)、ポリ(イソプロピルスチレン)、ポリ(ターシャリーブチルスチレン)等があり、ポリ(ハロゲン化スチレン)としては、ポリ(クロロスチレン)、ポリ(ブロモスチレン)、ポリ(フロロスチレン)等がある。また、ポリ(アルコキシスチレン)としてはポリ(メトキシスチレン)、ポリ(エトキシスチレン)等がある。これらのうち特に好ましいものとして、ポリスチレン、ポリ(p-メチルスチレン)、ポリ(m-メチルスチレン)、ポリ(p-ターシャリーブチルスチレン)、ポリ(p-クロロスチレン)、ポリ(m-クロロスチレン)、ポリ(p-フロロスチレン)、さらにはスチレンとp-メチルスチレンの共重合体を挙げることが出来る。

本発明のケイ素含有難燃剤(A)と共に用いることができる好ましい重合体(B)の組み合わせの一つは、芳香族ポリカーボネートとスチレン系重合体からなる重合体であり、重合体成分100重量部中の、芳香族ポリカーボネートの占める量が1~99重量%であり、好ましくは30~99重量%、

更に好ましくは50～90重量%、最も好ましくは60～90重量%である。

芳香族ポリカーボネートとスチレン系重合体からなる重合体の中では、スチレン系重合体として、耐衝撃性ポリスチレン（HIPS）、ABS樹脂（アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体）を含むものが好ましい。スチレン系重合体としてHIPSを用いる場合には、芳香族ポリカーボネートとの相溶性の観点から、スチレン系共重合体を相溶化剤として用いることが好ましい。例えば、WO95-35346号公報に記載のスチレン系共重合体を用いることができる。具体的には、（a）芳香族ビニル単量体及び芳香族ビニル単量体と共重合可能な単量体からなる共重合体や、（b）ガラス転移温度（ T_g ）が -30°C 以下のゴム状重合体と、それにグラフトされた芳香族ビニル単量体（1）及び芳香族ビニル単量体（1）と共重合可能な単量体（2）とからなるグラフト共重合体である。上記グラフト共重合体（b）において単量体（1）と（2）はそれぞれその単独重合体であっても互に共重合していてもよい。また、上記の共重合体（a）及び（b）はいずれも、それを構成する単量体成分の比率に関して不均一な分布を有し、それによって該共重合体は溶解性パラメーター（SP）値の異なる共重合体分子からなり、最大のSP値を有する共重合体分子と最小のSP値を有する共重合体分子との間のSP値差が0.3～1.0〔cal

$/ \text{cm}^3)^{1/2}$] であり、かつ該共重合体の平均 S P 値が 10.6 ~ 11.2 $[(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}]$ を満足する。

本発明のケイ素含有難燃剤 (A) と共に用いることができる重合体 (B) の一つであるポリフェニレンエーテル (以下、P P E と略す) としては、ポリ (2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)、2, 6-ジメチルフェノールと 2, 3, 6-トリメチルフェノールとの共重合体等が好ましく、中でもポリ (2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル) が好ましい。かかる P P E の製造方法は特に限定されるものではなく、例えば、米国特許第 3, 306, 874 号公報に記載の方法による第一銅塩とアミンのコンプレックスを触媒として用い、例えば 2, 6-キシレノールを酸化重合することにより容易に製造でき、そのほかにも米国特許第 3, 306, 875 号公報、米国特許第 3, 257, 357 号公報、米国特許 3, 257, 358 号公報、特公昭 52-17880 号公報、及び特開昭 50-51197 号公報に記載された方法で容易に製造できる。上記 P P E の還元粘度 η_{sp}/c (0.5 g/dl、クロロホルム溶液、30℃測定) は、0.20 ~ 0.70 dl/g の範囲にあることが好ましく、0.30 ~ 0.60 dl/g の範囲にあることがより好ましい。P P E の還元粘度 η_{sp}/c を上記の好ましい範囲にするための手段としては、上記 P P E の製造の際の触媒量の調整などの手段を挙げることができる。

本発明のケイ素含有難燃剤（Ａ）と共に用いることができる更に他の好ましい重合体（Ｂ）の組み合わせは、スチレン系重合体とＰＰＥからなる重合体であり、重合体成分１００重量部中の、スチレン系重合体の占める量が１～９９重量％であり、好ましくは３０～９９重量％、更に好ましくは５０～９０重量％、最も好ましくは６０～９０重量％である。

本発明のケイ素含有難燃剤（Ａ）と共に用いることができる更に他の好ましい重合体（Ｂ）の組み合わせは、芳香族ポリカーボネートとゴム状重合体、特に、ポリカーボネートとポリスチレン系熱可塑性エラストマーからなる重合体である。重合体成分１００重量部中の芳香族ポリカーボネートの占める量が１～９９重量％であり、好ましくは３０～９９重量％、更に好ましくは５０～９５重量％、最も好ましくは７０～９５重量％である。上記熱可塑性エラストマーを芳香族ポリカーボネートに配合することにより、芳香族ポリカーボネートを厚肉成形体とした時にの衝撃強度が低下するという問題点が解決できる。その際に、更に相溶化剤として上記ＷＯ ９５－３５３４６号公報に記載のスチレン系重合体を配合することにより、卓越した衝撃強度が発現する。

本発明のケイ素含有難燃剤（Ａ）を有機重合体（Ｂ）に添加する場合には、望まれるならば、難燃助剤として他の難燃剤〔以下、屢々“難燃剤（Ｃ）”と称す〕として、式（１）で表わされる有機シリケート以外の有機シリケート、金属塩

系、ハロゲン系、リン系または無機系難燃剤、トリアジン骨格含有化合物、シリコーン樹脂、シリコーンオイル、シリカ、アミド繊維、ポリアクリロニトリル繊維、フッ素系樹脂、ノボラック樹脂から選ばれる一種以上を添加することができる。

難燃剤 (C) の一つである式 (1) で表される有機シリケート以外の有機シリケートは、例えば、式 (1) において側鎖として $\text{Si}-\text{O}-\text{R}$ と $\text{Si}-\text{O}-\text{R}'$ (R 及び R' は、各々独立して C_1-C_{20} のアルキル基又は C_6-C_{20} の芳香族基を表す) の両方を有するオルガノトリアルコキシポリシロキサン、オルガノトリアリーロキシポリシロキサン等の有機シリケート、または、式 (1) において、主鎖 ($\text{Si}-\text{O}$) に対して側鎖に $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ などで表される分岐又は架橋構造を含む有機シリケート等である。

難燃剤 (C) の一つである金属塩系難燃剤は、例えば、トリクロロベンゼンスルホン酸カリウム、パーフルオロブタンスルホン酸カリウム、ジフェニルスルホン-3-スルホン酸カリウム等の有機スルホン酸金属塩、芳香族スルホンイミド金属塩、あるいはスチレン系重合体、ポリフェニレンエーテル等の芳香族基含有重合体の芳香環に、スルホン酸金属塩、硫酸金属塩、リン酸金属塩、ホウ酸金属塩が結合したポリスチレンスルホン酸アルカリ金属塩等の金属塩系難燃剤である。このような金属塩系難燃剤は、特に重合

体としてポリカーボネートを用いた場合には、燃焼時に脱炭酸反応を促進して難燃性を向上させる。更にポリスチレンスルホン酸アルカリ金属塩では、自らスルホン酸金属塩が燃焼時に架橋点となり炭化被膜形成に大きく寄与する。

難燃剤（C）の一つであるハロゲン系難燃剤としては、ハロゲン化ビスフェノール、芳香族ハロゲン化合物、ハロゲン化ポリカーボネート、ハロゲン化芳香族ビニル系重合体、ハロゲン化シアヌレート樹脂、ハロゲン化ポリフェニレンエーテル等が挙げられる。好ましくはデカブロモジフェニルオキサイド、テトラブロムビスフェノールA、テトラブロムビスフェノールAのオリゴマー、ブロム化ビスフェノール系フェノキシ樹脂、ブロム化ビスフェノール系ポリカーボネート、ブロム化ポリスチレン、ブロム化架橋ポリスチレン、ブロム化ポリフェニレンオキサイド、ポリジブロムフェニレンオキサイド、デカブロムジフェニルオキサイドビスフェノール縮合物、含ハロゲンリン酸エステル及びフッ素系樹脂が挙げられる。

難燃剤（C）の一つであるリン系難燃剤としては、有機リン化合物、赤リン、無機系リン酸塩等が挙げられる。

上記有機リン化合物の例としては、ホスフィン、ホスフィンオキシド、ビホスフィン、ホスホニウム塩、ホスフィン酸塩、リン酸エステル、亜リン酸エステル等が挙げられる。より具体的には、トリフェニルフォスフェート、メチルネオペ

ンチルフオスファイト、ヘンタエリスリトールジエチルジフオスファイト、メチルネオペンチルフオスフォネート、フェニルネオペンチルフオスフェート、ペンタエリスリトールジフェニルジフオスフェート、ジシクロペンチルハイポジフオスフェート、ジネオペンチルハイポフオスファイト、フェニルピロカテコールフオスファイト、エチルピロカテコールフオスフェート、ジピロカテコールハイポジフオスフェート等である。

ここで、有機リン化合物としては、芳香族系リン酸エステル単量体、又は芳香族系リン酸エステル縮合体が好ましい。

上記芳香族系リン酸エステル単量体の中でも、米国特許第5, 278, 212号記載のヒドロキシル基含有芳香族系リン酸エステル単量体、例えば、トリクレジルフオスフェートやトリフェニルフオスフェート等に1個または2個以上のフェノール性水酸基を含有したリン酸エステル単量体または芳香族リン酸エステル単量体が好ましい。または、WO 96-27637号公報に記載のトリス（ノニルフェニル）フオスフェート等の長鎖アルキル基含有芳香族系リン酸エステル単量体が好ましい。

上記芳香族リン酸エステル縮合体の中では、ビスフェノールA ビス（ジフェニルフオスフェート）、ビスフェノールA ビス（ジクレジルフオスフェート）、レゾルシノールビス（ジフェニルフオスフェート）等が好ましい。

又、日本国特開平5-1079号公報等に開示された方法により製造された芳香族リン酸エステル縮合体も有機リン化合物として好ましい。例えば、2,6位に置換された単官能フェノールとオキシハロゲン化リンをルイス酸触媒の存在下で反応させ、ジアリールホスホロハライドを得、次いで得られたジアリールホスホロハライドと二官能フェノールをルイス酸触媒の存在下で反応させて得られた芳香族リン酸エステル縮合体は、リン系難燃剤として好適に用いることができる。

上記のリン系難燃剤の一つである赤リンは、一般的な赤リンの他に、その表面をあらかじめ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンより選ばれる金属水酸化物の被膜で被覆処理されたもの、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンより選ばれる金属水酸化物及び熱硬化性樹脂よりなる被膜で被覆処理されたもの、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンより選ばれる金属水酸化物の被膜の上に熱硬化性樹脂の被膜で二重に被覆処理されたものなどである。

上記リン系難燃剤として用いられる無機系リン酸塩としては、ポリリン酸アンモニウム等が挙げられる。

難燃剤(C)の一つである無機系難燃剤としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ドロマイト、ハイドロタルサイト、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、塩基性炭

酸マグネシウム、水酸化ジルコニウム、酸化スズの水和物等の無機金属化合物の水和物、酸化アルミニウム、酸化鉄、酸化チタン、酸化マンガン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化モリブデン、酸化コバルト、酸化ビスマス、酸化クロム、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化ニッケル、酸化銅、酸化タングステン等の金属酸化物、アルミニウム、鉄、チタン、マンガン、亜鉛、モリブデン、コバルト、ビスマス、クロム、ニッケル、銅、タングステン、スズ、アンチモン等の金属粉、そしてホウ酸亜鉛、メタホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、炭酸亜鉛、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム等が挙げられる。これらは、1種でも2種以上を併用してもよい。この中で特に、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、塩基性炭酸マグネシウム、ハイドロタルサイトからなる群から選ばれたものが難燃効果が良く、経済的にも有利である。

上記の無機系難燃剤の中では、燃焼初期に熔融または軟化するガラス類が好ましい。このようなガラスは示差走査熱量測定法（DSC法）において、100～500℃の温度範囲にガラス転移温度（T_g）を有し、かつ100～700℃の温度範囲においてT_gの高温側に発熱ピークが存在する〔図1（b）及び後述する実施例の測定法の説明を参照〕。そして、上記発熱ピークの立ち上がり温度が300～600℃の範囲にあり、発熱ピーク熱量が少なくとも10 J/gである

場合に卓越した難燃性を付与することができる。〔尚、発熱ピークの立ち上がり温度の求め方は、図1（b）及び後述する実施例の測定法の説明を参照。〕

ガラス類の T_g が上記温度範囲に存在することにより、燃焼の初期に溶融して成形体表面に断熱層を形成し、燃焼熱を遮断する効果を発揮する。特に使用する樹脂の熱分解開始温度以下に難燃剤として用いるガラス類の T_g が存在する場合に、更に難燃性が向上する。また、燃焼中期の激しい熱分解時に発熱することにより、増粘、固化あるいは架橋による硬化反応が促進され、成形体表面に遮断層が形成され、樹脂の分解により生成した分解揮発物の拡散が抑制されて、自己消火性と火種の滴下抑制効果のバランス特性が向上する。ここで特に発熱ピークの立ち上がり温度が、 $300 \sim 600^\circ\text{C}$ の範囲にあり、かつ広い温度範囲にわたり発熱ピークが存在し、そして発熱ピークは大きいほど好ましいが、特に発熱ピーク熱量が少なくとも 10 J/g である場合には、極めて優れた難燃性が発現する。

上記特性を有するガラス類は、例えば、水和ガラス $\text{SiO}_2 - \text{MgO} - \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{PbO} - \text{B}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{ZnO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{MgO}$ 系、 $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{PbO} - \text{MgO}$ 系、 $\text{P} - \text{Sn} - \text{O} - \text{F}$ 系、 $\text{PbO} - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{TeO}_2$ 系、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 系、ハロゲン化錫系、ホウ珪酸鉛系等のガラス状化合物であり、特に $100 \sim 500^\circ\text{C}$ の温度範囲にガラス転移温度（ T_g ）

を有するには、リン酸アルミニウム系ガラスを含有し、100～700℃の温度範囲に発熱ピークを有するためには、結晶化を促進するジルコニウムを含有する事が好ましい。また、架橋反応を起こしやすいケイ酸系ガラスまたは増粘効果の大きい酸化チタンを含有することが好ましい。特に好ましくは1A, 2A, 4A, 2B, 3B, 4B, 5B, 6Bから選ばれる複数の元素を含有するガラス類であり、より具体的には、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 P_2O_5 、 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O 、 CaO 、 BaO 、 ZnO 、 Sb_2O_3 、 ZrO_2 及び TiO_2 から選ばれる酸化金属からなる無機化合物である。

ここで、ガラス類の熔融温度を低下させるには、 P_2O_5 、 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O 又は Sb_2O_3 の各成分の割合を増大させればよい。中でもイオン半径の小さな元素の方が移動性が高く、粘度が低下する。一方、ガラス類の熔融架橋反応を促進させるには、 SiO_2 又は Al_2O_3 の成分の割合を増大させればよい。また、ガラス化を促進するための成分である B_2O_3 、ガラスの安定性を向上させるための成分である CaO 、 BaO 及び ZnO の割合を増大させることもできる。

難燃剤(C)の一つであるトリアジン骨格含有化合物は、リン系難燃剤の難燃助剤として一層の難燃性を向上させるための成分である。その具体例としては、メラミン、メラム、メレム、メロン(600℃以上でメレム3分子から3分子の脱アンモニアによる生成物)、メラミンシアヌレート、リ

ン酸メラミン、サクシノグアナミン、アジポグアナミン、メ
チルグルタログアナミン、メラミン樹脂、BTレジンを挙げ
ることができるが、低揮発性の観点から特にメラミンシアヌ
レートが好ましい。

難燃剤 (C) の一つであるシリコーン樹脂としては、 SiO_2 、 $\text{R}_1\text{SiO}_{3/2}$ 、 R_2SiO 、 $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ の構造単位を組み合わせてできる三次元網状構造を有するシリコーン樹脂が挙げられる。ここで、Rはメチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、あるいは、フェニル基、ベンジル基等の芳香族基、または上記置換基にビニル基を含有した置換基を示す。特にビニル基を含有したシリコーン樹脂が好ましい。このようなシリコーン樹脂は、上記の構造単位に対応するオルガノハロシランを共加水分解して重合することにより得られる。

難燃剤 (C) の一つであるシリコーンオイルとしては、ポリオルガノシロキサンが好ましく、含ビニル基シリコーンオイルが特に好ましい。含ビニル基シリコーンオイルの粘度は、600～100000センチストークス (25℃) が好ましく、さらに好ましくは90000～150000センチストークス (25℃) である。

難燃剤 (C) の一つであるシリカは、無定形の二酸化ケイ素であり、特にシリカ表面に炭化水素系化合物系のシランカップリング剤で処理した炭化水素系化合物被覆シリカが好ましく、更にはビニル基を含有した炭化水素系化合物被覆シリカが好ましい。

上記シランカップリング剤の例としては、p-スチリルトリメトキシシラン、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリス

(β メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のビニル基含有シラン、 β -(3,4エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等のエポキシシラン、及びN- β -(アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β -(アミノエチル) γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノシランである。ここで、特に熱可塑性樹脂と構造が類似した単位を有するシランカップリング剤が好ましく、例えば、スチレン系重合体に対しては、p-スチリルトリメトキシシランが好適である。

シリカ表面へのシランカップリング剤の処理は、湿式法と乾式法に大別される。湿式法は、シリカをシランカップリング剤溶液中で処理し、その後乾燥させる方法である。乾式法は、ヘンシェルミキサーのような高速攪はん可能な機器の中にシリカを仕込み、攪はんしながらシランカップリング剤液をゆっくり滴下し、その後熱処理する方法である。

難燃剤(C)の一つであるアラミド繊維は、平均直径が1~500 μ mで平均繊維長が0.1~10mmであることが好ましく、イソフタルアミド、またはポリパラフェニレンテ

レフタルアミドをアミド系極性溶媒または硫酸に溶解し、湿式または乾式法で溶液紡糸することにより製造することができる。

難燃剤（C）の一つであるポリアクリロニトリル繊維は、平均直径が $1 \sim 500 \mu\text{m}$ で平均繊維長が $0.1 \sim 10 \text{mm}$ であることが好ましく、ジメチルホルムアミド等の溶媒に重合体を溶解し、 400°C の空気流中に乾式紡糸する乾式紡糸、または硝酸等の溶媒に重合体を溶解し水中に湿式紡糸する湿式紡糸法により製造される。

難燃剤（C）の一つであるフッ素系樹脂は、樹脂中にフッ素原子を含有する樹脂である。その具体例として、ポリモノフルオロエチレン、ポリジフルオロエチレン、ポリトリフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体等を挙げることができる。また、望まれるならば、フッ素系樹脂と、上記含フッ素モノマーと共重合可能なモノマーとを併用してもよい。

フッ素系樹脂の製造方法は、米国特許第2,393,697号明細書及び米国特許第2,534,058号明細書に開示されている。例えば、テトラフルオロエチレンを水性媒体中で過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等のラジカル開始剤を用いて、 $7 \sim 70 \text{kg/cm}^2$ の加圧下、 $0 \sim 200^\circ\text{C}$ の温度で重合し、次いで懸濁液、分散液または乳濁液から凝

析または沈殿により、ポリテトラフルオロエチレン粉末を製造することができる。

上記以外にもフッ素系樹脂の製造方法としては、フッ素系樹脂と熱可塑性樹脂と、望まれるならば分散剤とを熔融混練してマスターバッチを作製してから、熱可塑性樹脂、難燃剤と熔融混練する二段プロセス法、またはサイドフィード可能な二ゾーンからなる押出機を用い、前段で熱可塑性樹脂とフッ素系樹脂と望まれるならば分散剤を熔融混練し、後段で熔融温度を下げて難燃剤をフィードし熔融混練する一段プロセス法、またはフッ素系樹脂を含む全成分をメインフィーダーにフィードし熔融混練する一段プロセス法等が挙げられる。ここで、難燃性の観点からマスターバッチを作製する二段プロセス法が好ましい。

難燃剤（C）の一つであるノボラック樹脂は、フェノール類とアルデヒド類を硫酸または塩酸のような酸触媒の存在下で縮合して得られ、その製造方法は、「高分子実験学5『重縮合と重付加』p. 437～455（共立出版（株））」に記載されている。

ノボラック樹脂の製造に用いられるフェノール類は、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、2,5-ジメチルー、3,5-ジメチルー、2,3,5-トリメチルー、3,4,5-トリメチルー、p-tert-ブチルー、p-n-オクチルー、p-ステアリルー、p-フェニルー、

p-（2-フェニルエチル）-、o-イソプロピルー、p-イソプロピルー、m-イソプロピルー、p-メトキシ-、及びp-フェノキシフェノール、ピロカテコール、レゾルシノール、ハイドロキノン、サリチルアルデヒド、サルチル酸、p-ヒドロキシ安息香酸、メチル p-ヒドロキシベンゾエート、p-シアノー、及びo-シアノフェノール、p-ヒドロキシベンゼンスルホン酸、p-ヒドロキシベンゼンスルホンアミド、シクロヘキシル p-ヒドロキシベンゼンスルホネート、4-ヒドロキシフェニルフェニルホスフィン酸、メチル 4-ヒドロキシフェニルフェニルホスフィネート、4-ヒドロキシフェニルホスホン酸、エチル 4-ヒドロキシフェニルホスホネート、ジフェニル 4-ヒドロキシフェニルホスホネート等である。

ノボラック樹脂の製造に用いられるアルデヒド類は、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、n-プロパナール、n-ブタナール、イソプロパナール、イソブチルアルデヒド、3-メチルー n-ブタナール、ベンズアルデヒド、p-トリルアルデヒド、2-フェニルアセトアルデヒド等である。

本発明のケイ素含有難燃剤（A）を有機重合体（B）に添加する場合に、共に用いることができる難燃剤（C）の添加量は、重合体（B）100重量部に対して、0.001～100重量部、好ましくは1～50重量部、更に好ましくは3～20重量部、更に好ましくは5～15重量部である。

本発明において、望まれるならば、脂肪族炭化水素、高級脂肪酸、高級脂肪酸エステル、高級脂肪酸アミド、高級脂肪族アルコール、金属石鹸、オルガノシロキサン系ワックス、ポリオレフィンワックス、ポリカプロラクトンから選ばれる一種または二種以上の離型剤または流動性向上剤としての加工助剤〔以下、屢々、“加工助剤（D）”と称す。〕を添加することができる。

加工助剤（D）の添加量は、重合体（B）100重量部に対して0.01～20重量部、好ましくは0.5～10重量部、更に好ましくは1～5重量部である。

本発明のケイ素含有難燃剤（A）を添加した重合体組成物に耐光性が要求される場合には、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤、酸化防止剤、活性種捕捉剤、遮光剤、金属不活性剤、または消光剤から選ばれる一種または二種以上の耐光性改良剤〔以下、屢々、“耐光性改良剤（E）”と称す。〕を添加することができる。

耐光性改良剤（E）の添加量は、重合体（B）100重量部に対して、0.05～20重量部、好ましくは0.1～10重量部、更に好ましくは1～5重量部である。

耐光性改良剤（E）の一つである紫外線吸収剤は、光エネルギーを吸収して、分子内プロトン移動することによりケト型分子となったり（例えば、ベンゾフェノン、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤）、または *c i s - t r a n s* 異性化

して（例えば、シアノアクリレート系紫外線吸収剤）、光エネルギーを熱エネルギーとして放出、無害化するものである。

耐光性改良剤（E）の一つであるヒンダードアミン系光安定剤は、光エネルギーにより生成したヒドロパーオキシaidを分解し、安定な $N-O\cdot$ ラジカルや $N-OR$ 、 $N-OH$ とすることによって上記重合体組成物を安定化させるものである。

耐光性改良剤（E）の一つである酸化防止剤は、熱成形時または光暴露により生成したヒドロパーオキシラジカル等の過酸化物ラジカルを安定化したり、生成したヒドロパーオキシaid等の過酸化物を分解して、上記重合体組成物を安定化させるものである。その例は、ヒンダードフェノール系酸化防止剤やホスファイト系過酸化物分解剤である。前者は、ラジカル連鎖禁止剤として、後者は、系中に生成した過酸化物をさらに安定なアルコール類に分解して自動酸化を防止する。

耐光性改良剤（E）の一つである活性種捕捉剤は、熱成形時または光露時に生成する遊離ハロゲンを捕捉するものであり、塩基性高級脂肪酸金属塩、有機エポキシ化合物等である。

耐光性改良剤（E）の一つである遮光剤は、光が高分子内部に達するのを防止するためのものである。

耐光性改良剤（E）の一つである金属不活性剤は、キレート化合物を形成して樹脂中の重金属イオンをキレート化合物中で不活性化するものである。

耐光性改良剤（E）の一つである消光剤は有機ニッケル等で、高分子中の光励起したヒドロパーオキシドやカルボニル基等の官能基をエネルギー移動によって失活させるためのものである。

本発明のケイ素含有難燃剤（A）と有機重合体（B）とを含有する重合体組成物の製造方法としては、例えば重合体（B）とケイ素含有難燃剤（A）とを混合し押出機で熔融混練する方法、重合体（B）をまず熔融し、次いで本発明の難燃剤（A）を添加し、同一押出機で熔融混練する方法、あるいは、重合体（B）に本発明の難燃剤（A）を配合したマスターバッチを製造した後、上記マスターバッチと、残りの重合体（B）または残りの本発明の難燃剤（A）もしくは他の難燃剤を混練する方法等がある。

本発明のケイ素含有難燃剤（A）と有機重合体（B）とを含有する重合体組成物の製造方法において使用する押出機と

して、二軸押出機が好ましく、そのシリンダー内径Dに対するスクリー長さLの割合 L/D が20～50であり、上記二軸押出機の先端部からの距離を異にするメインフィード開口部とサイドフィード開口部の2箇所以上の供給用開口部を有し、複数の上記供給用開口部の間及び上記先端部と上記先端部から近い距離の供給用開口部との間にニーディング部分を有し、上記ニーディング部分の長さが、それぞれ $3D \sim 10D$ であることが好ましい。

本発明のケイ素含有難燃剤(A)と有機重合体(B)とを含む重合体組成物の好ましい一例として、ジメトキシポリシロキサン、メトキシフェノキシポリシロキサン、ジフェノキシポリシロキサン等のケイ素含有難燃剤(A) 0.1～100重量部、芳香族ポリカーボネート単独または芳香族ポリカーボネートとスチレン系重合体である重合体(B) 100重量部、及びジフェニルスルホン-3-スルホン酸カリウム等の有機スルホン酸金属塩0.001～10重量部の組成からなる重合体組成物を挙げることができる。

上記組成からなる重合体組成物は、難燃性、連続成形性、成形加工性(流動性)、耐衝撃性、耐熱性、熱安定性のバランス特性が優れている。

本発明のケイ素含有難燃剤(A)と有機重合体(B)とを含む重合体組成物は、例えば上記の各成分を、市販の単軸押出機や二軸押出機などで熔融混練することによって得られる

が、望まれるならば、組成物に上記以外の熱安定剤、滑剤、充填剤、ガラス繊維等の補強剤、染料や顔料等の着色剤等を添加することもできる。

このようにして得られた組成物は、射出成形機や押出成形機を用いて長期間連続成形することが可能であり、また得られた成形品の難燃性、耐熱性及び耐衝撃性は優れている。

発明を実施するための最良の形態

以下、実施例、比較例及び参考例によって、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。

尚、実施例、比較例及び参考例においては、以下の測定法もしくは測定機を用いて種々の測定を行なった。

(1) ケイ素含有機難燃剤の組成分析

ガスクロマトグラフィーを用いてケイ素含有難燃剤の組成分析を行った。分析条件を以下に示す。

- ・装置：日本国、島津製作所製 GC-7A
- ・カラム：ヒューズドシリカメガポアカラム
(内径0.53mm×長さ30m)
- ・キャリアガス：ヘリウムガス 8ml/min
(マスフローコントロール)

温度：カラム槽

50℃から250℃まで8℃/minで昇温

注入口：250℃

検出器：270℃

検出器：FID検出器

ピークの拡がりを抑えるためカラム出口にヘリウムガス60ml/minをメイクアップガスとして導入した。

内標：m-キシレン

(サンプル／内標 = 10／1 重量比)

注入量：0.5 μ l (ダイレクト注入法)

(2) ケイ素含有難燃剤の分子量

高温ゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) を用いて、ポリスチレン換算で分子量を評価した。分析条件を以下に示す。

カラム：ポリスチレンゲル 2本

溶媒：クロロホルム

流量：1.0 ml / min

検出器：RI 検出器 32 × 4 RIU / FS

チャート速度：10 mm / min

データ処理：日本国、東ソー社製 CP-8000

(3) ケイ素含有難燃剤の揮発性 (熱重量分析法：TGA法)

日本国、島津製作所製の島津熱分析装置DT-40を用いて、窒素気流下、40℃/分で昇温し、1%重量減少温度を揮発性の尺度とした。

(4) ケイ素含有難燃剤の耐水性

成形体を80℃の熱水中に24時間浸析し、表面外観の変化から耐水性を以下のように評価した。

- ◎ 極めて良好
- 良好
- △ 良好であるが、極わずかに白化
- × 全体が白化

(5) 難燃性

UL-94に準拠したVB (Vertical Burning) 法により、自己消火性の評価を行った。(1/8インチ厚み試験片)

(6) Izod 衝撃強度

ASTM-D256に準拠した方法で23℃で測定した。
(Vノッチ、1/8インチ試験片)

(7) 熱変形温度

ASTM-D648に準拠した方法で測定し、耐熱性の尺度とした。(試験荷重18.5Kg/cm、1/4インチ厚み試験片)

(8) メルトフローレート (MFR)

熔融流動性の指標でASTM-D1238に準拠した方法で測定した。荷重10kg、熔融温度220℃の条件で10分間あたりの押出量(g/10分)から求めた。

(9) チャー生成量 (熱重量分析法: TGA法)

日本国、島津製作所製の島津熱分析装置DT-40を用いて、窒素気流下、40℃/分で昇温し、500℃での残量(%)を、チャー生成量の尺度とした。

(10) SP値(δ) [溶解性パラメーター (Solubility Parameter)] と平均SP値

SP値は Polymer Engineering and Science、14、(2)、147 (1974) に記載の Fedors 式、及び該文献に纏められている Δe_l と Δv_l のデータから算出した。

$$\delta = \sqrt{[\sum (\Delta e_l) / \sum (\Delta v_l)]}$$

[ここで、 Δe_l は各単位官能基当たりの凝集エネルギー、 Δv_l は各単位官能基当たりの分子容を示し、 δ の単位は (cal/cm³)^{1/2} である。]

尚、共重合体またはブレンド物のSP値は、加成則が成立すると仮定し、共重合体の場合は単量体ユニット、またはブレンド物の場合は各成分のSP値の重量比の比例配分により算出し、これを平均SP値とした。

(11) ケイ素化合物含有組成物のガラス転移温度(T_g)、発熱ピークの立ち上がり温度及びピーク温度

"Polymer Handbook" [edited by J. Brandrup, A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, New York

(1975)〕に記載の示差走査熱量測定法(DSC)によって行なった。DSC法では、 T_g 、発熱ピークの立ち上がり温度及びピーク温度は比熱容量の段階的な変化から求められる。具体的には、日本国、島津製作所製、熱分析装置DT-40を用いて、5mg試料を窒素気流下、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温する。 T_g はベースラインと最初のステップのラインとの交点を T_g と定義した〔図1(a)参照〕。発熱ピークは、ベースラインに対して変化した熱量変化を示す曲線であり、ブロードな曲線または鋭利な曲線のいずれをも含むものである。そして、発熱ピーク温度とは発熱ピークトップであり、熱量変化を示す曲線にベースラインと平行な接線を引いたときの接点と定義する。また、立ち上がり温度は、上記ピークを有する曲線において、立ち上がり曲線に可能な限り沿った直線とベースラインとの交点と定義した〔図1(b)参照〕。

“Polymer Handbook”によると、例えば、ポリフェニレンエーテル〔Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)〕、芳香族ポリカーボネート(Polycarbonate of Bisphenol A)、ポリスチレン、ポリ塩化ビニルの T_g はそれぞれ、 209°C 、 145°C 、 100°C 、 81°C である。

(12) 成形体の厚み方向におけるケイ素原子の濃度分布

X線光電子スペクトルは、成形体の極表面のケイ素原子の濃度分布を分析することができ、照射角度により表面層の深

さ方向の濃度変化を測定することができる。一方、蛍光X線法は成形体全体のケイ素原子の平均濃度を分析することができる。ケイ素原子の深さ方向の分布の指標として、X線光電子スペクトルによる表面から深さ50 Å（オングストローム）（5 nm）までの平均ケイ素原子濃度 C^1 （％）と、蛍光X線法による平均ケイ素原子濃度 C^2 （％）の比、 C^1/C^2 を用いる。 C^1/C^2 が大きいほど表面にケイ素原子が偏在していることを示す。以下に具体的な測定法を示す。

① X線光電子スペクトル法

ESCA 5400（日本国、アルパックファイ社製）を用い、以下の条件で測定を行った。

線源 : Mg K α （15 kV、400 W）

取り込み角度 : 45°、30°、75°

測定面積 : 1.1 mm ϕ

② 蛍光X線法

SFX-1100型（日本国、島津製作所製）を用い、以下の条件で測定を行った。

線源 : P K α またはSi K α （400 kV）

角度 : 108.88°

（13）表面外観

成形体の表面外観を目視で評価した。

◎ 極めて良好

- 良好
- △ 良好であるが、やや平滑性、光沢に欠ける
- × 平滑性、光沢がない

(14) 耐傷性

成形体の表面を硬度Hの鉛筆でひっかき、表面状態を目視で評価した。

- ◎ 極めて良好
- 良好
- △ 良好であるが、やや傷つきあり
- × 傷つきあり

実施例、比較例、及び参考例で用いる各成分は以下のものを用いた。

(イ) ケイ素化合物

① ケイ素含有難燃剤 (A) (直鎖状シリケート) の製造

攪拌機、冷却器、温度計及び窒素吹き込み管を備えた反応器にテトラメトキシシラン100重量部、メタノール32重量部を仕込み5分間攪拌した後に、水14重量部、20%塩酸0.02重量部を加えた。その後、還流状態(65℃)となるまで加熱し、65℃で4時間反応させた。次に、内温度が150℃になるまで加熱しながらメタノールを留去させた後、150℃を保持しながら、高純度窒素ガスを液中に吹き

込んで残存するテトラメトキシシランを留出させてジメトキシポリシロキサンを得た（以下、FR1と称す）。そして、室温まで冷却後、FR1の分子量測定と組成分析を行った結果、繰返し単位の数平均（ n ）は20であった。FR1の純度を上げる場合には、残存する原料のシラン化合物やアルコール類の除去を前述の方法、例えば蒸留の回数を増すことにより行った。また蒸留の回数を変化させることにより、JIS-K0101規定に従って測定する色数（APHA）も制御した。

上記製造法に従い、各種テトラアルコキシシランまたはテトラアリーロキシシランを用いて、構造の異なった直鎖状シリケートを製造した。また、上記シラン化合物に対して、水のモル比を変更して部分加水分解縮合反応を行い、分子量の異なった直鎖状シリケートを製造した。

②直鎖状メチルエトキシポリシロキサン（fr1）の製造

上記①に示したFR1の製造において、テトラメトキシシランの代わりにメチルトリエトキシシランを用いて同様にメチルエトキシポリシロキサンを製造した（fr1と称す）。繰返し単位の数平均（ n ）は20であった。

③シリケート樹脂（fr2）の製造

珪酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_{3.22}(\text{H}_2\text{O})_7$ の40%水溶液168重量部を、水255.2重量部とともに濃塩

酸 84.7 重量部及び水 105.3 重量部の混合物に約 3 分間で添加した。得られた混合物を攪拌しつつ、ジメチルフェニルクロルシラン 104 重量部 (0.806 モル)、メチルビニルジクロルシラン 19.4 重量部 (0.138 モル) 及びトルエン 26.8 重量部を添加した。この混合物を激しく攪拌しつつ還流下に 2 時間加熱し、2 時間後、更に 50 重量部のトルエンを追加した。次いで、得られた混合物の有機層を加熱して 125℃より低い沸点を有する全ての揮発性成分を除去した後に 130 重量部の液状物を得た。そして、50 重量部のトルエンを添加し、更に 30%水酸化カリウム溶液 0.27 重量部を添加し、次いで 3 時間還流を続けることにより生成した縮合水を除去した。この混合物を濾過して約 38%の固形物のシリケート樹脂を得た (以下、f r 2 と称す)。得られたシリケート樹脂は、SiO₂ 単位 1 モル当たり 1.4 モルのジメチルフェニルシロキサン単位及び 0.25 モルのメチルビニルシロキサン単位を有している。

④ ジメチルシリコーン (f r 3)

市販のジメチルシリコーン [動粘度: 100 センチストークス (CS)] [日本国、信越化学工業 (株) 製 商品名: 信越シリコーン KF96] (以下、f r 3 と称す) を用いた。

⑤ シリコーン樹脂 (f r 4)

市販のMQシリコン樹脂〔M：1官能体 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0.5}$ ，Q：4官能体 SiO_2 〕〔日本国、信越化学工業（株）製商品名：信越シリコン〕（以下fr4と称す）を用いた。

（ロ）重合体（B）

①芳香族ポリカーボネート（PC）

市販のビスフェノールA型ポリカーボネート〔日本国、住友ダウ（株）製 商品名：カリバー13〕（以下PCとする）を用いた。

②ゴム変性ポリスチレン（HIPS）

市販のゴム変性ポリスチレン〔ポリブタジエン／ポリスチレン（10／90：重量比）〕〔日本国、旭化成工業（株）製 商品名：スタイロン〕（以下HIPSと称す）を用いた。

③ABS樹脂（ABS）

市販のABS樹脂〔アクリロニトリル／ポリブタジエン／スチレン（24／20／56：重量比）〕〔日本国、旭化成工業（株）製 商品名：スタイラックABS〕（以下、ABSと称す）を用いた。

④スチレン－エチレン－ブチレン－スチレン共重合体（SEBS）

市販のスチレン－エチレン－ブチレン－スチレン共重合体

〔日本国、旭化成工業（株）製 商品名：タフテック〕（以下、SEBSと称す）を用いた。

⑤ スチレンーブタジエン共重合体（SB）

市販のスチレンーブタジエン共重合体〔日本国、旭化成工業（株）製 商品名：タフブレン〕（以下、SBと称す）を用いた。

⑥ エポキシ変性スチレンーブタジエン共重合体（ESB）

市販のエポキシ変性スチレンーブタジエン共重合体〔日本国、ダイセル化学工業（株）製 商品名：エポフレンド〕（以下、ESBと称す）を用いた。

⑦ シンジオタクチックスチレン系重合体（SPS）

市販の融点270℃、重量平均分子量32万のシンジオタクチックポリスチレン（以下、SPSと称す）を用いた。

⑧ 共重合組成分布を有するスチレン系共重合体（AS-1）

以下の方法で製造したスチレン系共重合体を相溶化剤として用いた。

アクリロニトリル3.4重量部、スチレン81.6重量部、エチルベンゼン15重量部、及び開始剤として、1,1-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン0.03重量部の混合液を0.7リットル／時間の速度で、攪拌機付の直列3段式プラグフロー型反応機に連

続的に送液して、第1段は攪拌数100rpm、126℃、第2段は20rpm、135℃、第3段は10rpm、147℃で重合を行なった。引き続きこの重合液を230℃の脱揮装置に導き、未反応単量体及び溶媒を除去し、ランダム共重合体を得た（以下、AS-1と称す）。得られた共重合体をWO95-35346記載の方法で分析した。その結果、共重合体の単量体成分の比率は、アクリロニトリル単位6重量%、スチレン単位94重量%であり、平均SP値は10.75であった（単量体成分の比率は赤外吸収スペクトル法による）。また、液体クロマトグラフィー分析により、共重合体の単量体成分の比率の分布を測定したところ、アクリロニトリル単位は0～12重量%であり、共重合体分子の最大SP値は11.0であり、最小SP値は10.5であり、 Δ SP値は0.5であった。

⑨ 共重合組成の均一な共重合体（AS-2）

以下の方法で製造した共重合体を相溶化剤として用いた。

上記AS-1の製造において、反応機を完全混合型反応機に変更すること以外同一の実験を繰り返した。得られた共重合体を分析した結果、共重合体の単量体成分の比率が、アクリロニトリル単位6重量%、スチレン単位94重量%であった（赤外吸収スペクトル法による）。また、液体クロマトグラフィー分析により、共重合体の単量体成分の比率の分布を

測定したところ、共重合体分子の最大 S P 値は 11.0 であり、最小 S P 値は 10.8 であり、 Δ S P 値は 0.2 であった。

⑩ポリメチルメタクリレート (PMMA)

市販のポリメチルメタクリレート〔日本国、旭化成工業(株)製 商品名：デルペット〕(以下、PMMA と称す)を用いた。

⑪ポリプロピレン (PP)

市販のアイソタクチックポリプロピレン〔日本国、日本ポリケム(株)製〕(以下、PP と称す)を用いた。

⑫エチレン-オクテン共重合体 (EO)

市販のエチレン-オクテン共重合体(エチレン-オクテン共重合重量比は 72/28)〔米国、デュポンダウエラストマーズ社製〕(以下、EO と称す)を用いた。

(ハ) その他の難燃剤 (C)

①有機スルホン酸金属塩 (KSS)

市販のジフェニルスルホン-3-スルホン酸カリウム〔日本国、UCB ジャパン(株)製〕(以下、KSS と称す)を用いた。

②1,3-フェニレンビス(ジフェニルホスフェート) (F

P)

市販のレゾルシン由来の芳香族縮合リン酸エステル〔日本国、大八化学工業（株）製 商品名：CR733S〕（以下、FPと称す）を用いた。

③リン酸アルミニウム系ガラス（G1～G4）

"Encyclopedia of Chemical Technology" Third Edition, Volume 11 p.846 (Manufacture and Processing) A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, New York に記載の方法に従って製造した、以下の組成のガラス（G1）～（G4）を用いた。

組成： $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ （5～10重量％）／ B_2O_3 （0～5重量％）／ P_2O_5 （30～70重量％）／ $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{Li}_2\text{O}$ （10～30重量％）／ $\text{CaO} \cdot \text{BaO} \cdot \text{ZnO}$ （5～20重量％）／ Sb_2O_3 （2～10重量％）／ ZrO_2 （0～20重量％）／ TiO_2 （0～20重量％）

ガラス（G1）～（G4）の熱的性質を分析し、得られたデータを表6に示す。

④ガラス状無機化合物

・市販のホウ酸亜鉛（米国、ボラックスケミカル社製）（以下、ZBと称す）を用いた。

DSC法を用いて分析したところ、100～500℃にT_g、及び100～700℃に発熱ピークは検出されなかった。

・市販のリン酸アルミニウム系ガラス（日本国、日本珪瑯釉薬（株）製 フィラーフリット 4 0 2 1）（以下、A P と称す）を用いた。

D S C 法を用いて分析したところ、1 0 0 ～ 5 0 0 ℃に T g、及び 1 0 0 ～ 7 0 0 ℃に発熱ピークは検出されなかった。

（ニ）炭酸カルシウム（C a C O₃）

日本国、同和カルファイン（株）製の炭酸カルシウムを用いた。

実施例 1 ～ 2、比較例 1 ～ 2

表 1 に記載の組成で組成物の各成分を機械的に混合し、日本国、東洋精機製作所製のラボプラストミルを用いて、熔融温度 2 3 0 ℃、回転数 5 0 r p m で 5 分間熔融した。このようにして得られた樹脂組成物から圧縮成形法により 1 / 8 インチ厚の試験片を作製し、難燃性の評価及び熱重量分析法（T G A）によるチャー形成量の測定を行なった。結果を表 1 及び図 2（a）～ 3（b）示す。

組成物の各成分（F R 1、f r 3、P P E 及び F P）についても、上記の方法でそれぞれのチャー形成量を測定した。得られたデータを基に各組成物のチャー形成量を算出し、表 1 に計算値として示した。

表 1 及び図 2（a）～ 3（b）より、有機ケイ素化合物の

中でも本願のケイ素含有難燃剤を用いた組成物のチャー生成量は、各成分のTGA測定データの加成性に基づいて算出された値より高く、各成分間に相互作用によって、相乗効果があることが認められた。従って、本願のケイ素含有難燃剤を用いた組成物の難燃性が優れていることが分かる。

実施例 3 ～ 17、及び比較例 3 ～ 6

組成物を表 2 に記載の組成にする以外は実施例 1 と同様に試験片を作製し、得られた成形体の難燃性及び Izod 衝撃強度を評価し、更に成形体を用いてケイ素含有難燃剤の揮発性を評価した。但し、ここで使用したケイ素系難燃剤の残存アルコール類は 1 重量% 以下である。

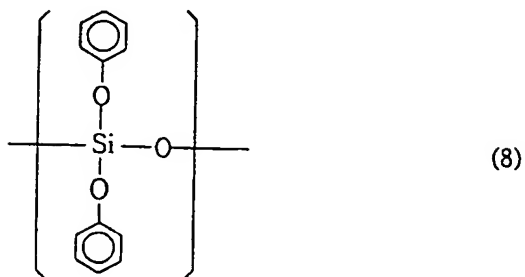
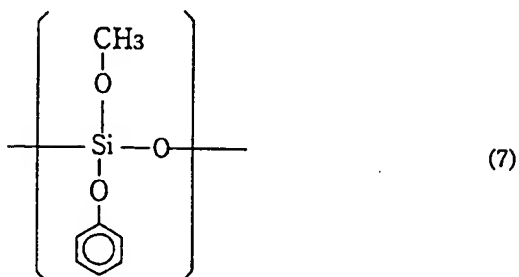
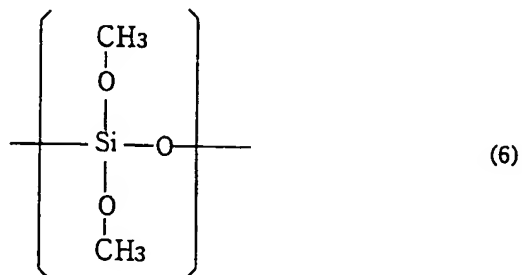
結果を表 2 に示す。

表 2 より、本願のケイ素含有難燃剤を用いた組成物の難燃性は優れており、特に式 (1) の n (数平均) が 10 以上、更には 20 以上の場合は、低揮発性であり、かつ卓越した難燃性を有することが分かる。

実施例 18 ～ 32、及び比較例 7 ～ 10

下記式 (6) ～ (8) で表される単位 $U_1 \sim U_3$ からなるケイ素含有難燃剤を用い、組成物を表 3 に記載の組成にする以外は実施例 1 と同様に試験片を作製し、難燃性、耐水性及びケイ素原子の成形体の厚み方向の濃度分布の評価を行なっ

た。但し、ここで使用したケイ素含有難燃剤の n （数平均）は 20 であり、かつ残存する単量体及び残存アルコール類は 1 重量%以下である。また、U1 のモル比が 100% の難燃剤は FR1 である。



結果を表 3 に示す。表 3 より、本願のシリケートを用いた組成物の中でも、芳香族基を含有するシリケートは耐水性と難燃性が優れていることが分かる。シリケート樹脂、シリコーン樹脂は、 $\text{Si}-\text{R}$ または $\text{Si}-\text{O}-\text{R}$ の官能基濃度が小

さいためだけでなく、成形体表面のケイ素原子濃度が低いために難燃性が低下していることが分かる。

実施例 33～48

組成物を表 4 に記載の組成にする以外は実施例 1 と同様に試験片を作製し、難燃性、揮発性及び耐水性の評価を行なった。但し、ここで使用したケイ素含有難燃剤は、ジメトキシポリシロキサンであり、 n （数平均）は 20 である。また、難燃剤の色数（APHA）を JIS-K010 規定に従って測定し、表 4 に示した。

結果を表 4 に示す。

表 4 より、本願のケイ素含有難燃剤を用いた組成物の中でも、単量体の成分量及び残存アルコール類量が 1 重量％以下で、色数 APHA が 20 以下のケイ素含有難燃剤を用いた場合には、低揮発性であって、難燃性、耐水性が優れていることが分かる。

実施例 49～69、及び比較例 11～14

組成物を表 5 に記載の組成にする以外は実施例 1 と同様に試験片を作製し、難燃性、MFR、IZOD 衝撃強度及び熱変形温度の評価を行なった。但し、ここで使用したケイ素含有難燃剤の n （数平均）は 20 であり、かつ残存する単量体及び残存アルコール類は 1 重量％以下である。

結果を表 5 に示す。

実施例 7 0 ～ 7 5、及び比較例 1 5 ～ 2 6

組成物を表 6 に記載の組成にする以外は実施例 1 と同様に試験片を作製し、難燃性の評価を行なった。但し、ここで使用したケイ素含有難燃剤の n (数平均) は 2 0 であり、かつ残存する単量体及び残存アルコール類は 1 重量% 以下である。

結果を表 6 に示す。

参考例 1 ～ 1 1

組成物を表 7 に記載の組成にする以外は実施例 1 と同様に試験片を作製し、表面外観の評価を行なった。ここで使用した U 1 及び／又は U 2 を含むケイ素含有難燃剤の n (数平均) は 2 0 であり、かつ残存する単量体及び残存アルコール類は 1 重量% 以下である。

結果を表 7 に示す。

表 7 より、フェニル基含有シリケートが存在すると、C a C O₃等の充填剤の分散性を促進するために、成形体の表面外観が向上することが分かる。

参考例 1 2 ～ 2 1

組成物を表 8 に記載の組成で有機ケイ素化合物と P M M A

をクロロフォルムに溶解し、アルミニウムの板の上に塗布し、
100℃で1時間乾燥した。次いで、塗布膜の表面外観、耐
傷性の評価を行なった。ここで使用したU1及び／又はU2
を含むケイ素含有難燃剤のn（数平均）は20であり、かつ
残存する単量体の成分及び残存アルコール類は1重量%以下
である。

結果を表8に示す。

表8より、フェニル基含有シリケートが存在すると、成形
体の表面外観、耐傷性が向上することが分かる。

表 1

	組成物			チャー形成量 (500℃)		難燃性
	ケイ素化合物	重合体 (PPE)	その他の 難燃剤 (FP)	実測値	計算値	
FR1	100	—	—	28	—	—
f r 3	100	—	—	34	—	—
PPE	—	100	—	42	—	—
FP	—	—	100	7	—	—
実施例 1	50 (FR1)	50	0	45	35	自己消火性
比較例 1	50 (f r 3)	50	0	38	38	全 焼
実施例 2	33.3 (FR1)	33.3	33.3	50	26	自己消火性
比較例 2	33.3 (f r 3)	33.3	33.3	32	28	全 焼

表 2

	組成物 (重量部)					評価		
	ケイ素化合物		(B) 重合体			難燃性	1 重量% 減少 温度** (°C)	I z o d 衝撃強度 (t g · cm/cm)
	(A) ケイ素 含有難燃剤 の R ¹ ~ R ⁴	n	添加重量部	種類	重量部			
実施例 3	ブチル基	1	5	HIPS	100	自己消火性	189	13
実施例 4	メチル基	1					150	15
実施例 5		2					201	14
実施例 6		8					221	14
実施例 7 *		10					269	13
実施例 8 *		15					279	13
実施例 9 *		20					331	12
実施例 10 *		100					349	10
実施例 11 *		200					351	10
実施例 12 *	メチル基	20	5	PC	100		345	16
実施例 13 *				ABS	100		325	20
実施例 14 *				PPE	100		350	10
実施例 15 *				PPE/HIPS	50/50		339	21
実施例 16				PP	100		319	23
実施例 17				EO	100		312	36
比較例 3	f r 1	5	HIPS	100	100	全焼	318	6
比較例 4	f r 2					全焼	329	5
比較例 5	f r 3					相分離のため成形体製造不可		
比較例 6	f r 4					全焼	348	4

* より好ましい実施例を示す。
 ** 1 重量%減少温度は揮発性の指標である。

表 3

組 成 物		実 施 例																比 較 例							
		18	19*	20	21*	22*	23	24*	25*	26*	27*	28*	29*	30*	31*	32*	7	8	9	10					
		7																5							
添加重量部		10																							
ケ イ 素 化 合 物	(A) ケイ素含有 難燃剤	U1	100		50	50		40	90	80	20	10	50	50	50	50									
	共重合単位 (モル比)	U2	100		50		50	30	10	20	80	90	50	50	50	50				—					
		U3		100		50	50	30																	
その他のケイ素 化合物		—																fr1	fr2	fr3	fr4				
(B) 重合体 (重量部)	PC	100																100							
	ABS	0																0							
(C) KSS	その他の難燃剤	0																1	1	0	1	0			
FP	その他の難燃剤 (重量部)	0																10	10	0					
	燃 性	10	2	8	3	4	7	5	8	6	4	3	1	6	4	3	15	20	成和 形分 体難 作の 製た 不め 可	25	有 V-2				
評 価	平均 消費時間(秒) 火種の落下 UL94判定	無 V-1	無 V-0	無 V-1	無 V-0	無 V-1	無 V-1	無 V-0	無 V-1	無 V-1	無 V-0	無 V-0	無 V-0	無 V-1	無 V-0	無 V-0	有 V-2	有 V-2	◎	◎	1.3				
	耐水性	△	◎	◎	○	○	◎	◎	○	○	◎	◎	○	○	○	○	△	△	△	◎	◎				
ケイ素濃度分布 C ₁ /C ₂		19	10	3	14	12	5	10	17	15	12	11	14	13	16	14	3	1.5							

* より好ましい実施例を示す。

表 4

		実 施 例															
		33*	34*	35	36	37*	38*	39*	40	41*	42*	43	44	45	46	47	48
		10															
組 成 物	(A) ケイ素含有難燃剤 (添加重量部)																
	n = 1 の成分重量%	0.5	1.0	1.9	1.1	0.5	0.4	0.6	0.5	0.9	0.8	0.7	0.8	0.7	0.6	0.8	0.7
	アルコール類残存重量%	0.6	0.5	0.6	0.4	0.3	1.0	1.5	9	0.6	0.5	0.6	0.4	0.5	0.6	0.5	0.6
	色数 (APHA)	5	4	3	5	5	6	4	5	4	10	15	20	22	30	5	4
(B) PC		100															
重合体 ABS		0															
(重量部)		10															
HIPS		0															
評 価	難燃性	3	5	7	9	2	5	7	10	4	5	6	7	9	12	7	8
	平均消炎時間(秒)	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無
	火種の滴下	V-0	V-0	V-1	V-1	V-0	V-0	V-1	V-1	V-0	V-0	V-1	V-1	V-1	V-1	V-1	V-1
	UL94判定	V-0	V-0	V-1	V-1	V-0	V-0	V-1	V-1	V-0	V-0	V-1	V-1	V-1	V-1	V-1	V-1
1%重量減少温度** (°C)		333	330	312	308	336	332	321	316	331	321	316	312	307	303	313	315
耐水性		◎	◎	○	○	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	○	○	◎	◎

* より好ましい実施例を示す。

** 1 重量%減少温度は揮発性の指標である。

表 5 (続く)

組成物		実施例													
		15													
		100													
		0													
添加重量部															
ケイ素化合物	(A)ケイ素含有難燃剤														
	共重合単位 (モル比)														
その他のケイ素化合物		—													
組成物	(B)重合体 (重量部)	90	80	90	90	90	90	85	85	85	85	84	79	84	
	HIPS	10	10					10	10					10	
	PPE		10												
	SB			10											
	SEBS				10					10	10	10	10		
	ESB					10									
	SPS						10								
	AS-1							5		5		5	5	5	
	AS-2								5		5				
	(C)その他の難燃剤 (重量部)	KSS											1	1	1
FP													5		
評価	難燃性	7 無 V-1	5 無 V-0	6 無 V-1	7 無 V-1	7 無 V-1	8 無 V-1	6 無 V-1	6 無 V-1	7 無 V-1	8 無 V-1	5 無 V-0	3 無 V-0	4 無 V-0	
	平均消炎時間 (秒)														
	火種の滴下 UL 94 判定														
評価	MFR (g/10分)	15	11	17	16	15	13	17	16	17	16	18	23	18	
	Izod 衝撃強度 (kg·cm/cm)	17	20	22	21	18	10	31	20	41	23	40	39	30	
	熱変形温度 (℃)	110	121	108	109	108	113	111	110	109	110	109	104	110	

表 5 (続き)

組成物		実施例										比較例				
		62	63	64	65	66	67	68	69	11	12	13	14			
添加重量部		15										15				
(A)ケイ素含有難燃剤 共重合単位 (モル比)		U1	50										—			
		U2	50													
その他のケイ素化合物		—										fr1	fr2	fr3	fr4	
(B) 重合体 (重量部)	PC	90	90	90	90	90	90	90	85	85	90					
	HIPS	10														
	PPE		10						10	10						
	SB			10												
	SEBS				10						10					
	ESB					10										
	SPS						10									
	AS-1							5								
	AS-2								5							
	(C) その他の難燃剤 (重量部)	KSS	0										0			
	FP	0										0				
評価	難燃性	3 無 V-0	1 無 V-0	2 無 V-0	3 無 V-0	2 無 V-0	3 無 V-0	3 無 V-0	3 無 V-0	3 無 V-0	20 有 規格外	30 有 規格外	35 有 規格外			
	平均消炭時間 (秒)	14	8	16	14	16	12	16	14	14	10	8	相離成形のため製造不可			
	火種の滴下 UL94判定	18	19	21	20	17	9	29	18	105	13	8				
	MFR (g/10分)	112	125	110	112	110	116	115	113	105	110	113				
	120度衝撃強度 (kg・cm/cm)															
	熱変形温度 (℃)															

表 6

実 施 例										比 較 例													
70	71	72	73	74	75	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26						
10						0						10											
(A) ケイ素含有難燃剤 (FR1)						—						fr2											
100						100						100											
20						20						20											
(C)その他の難燃剤						G1	G2	G3	G4	ZB	AP	G1	G2	G3	G4	ZB	AP						
Tg (℃)						80	100	316	320	>500	>500	80	100	316	320	>500	>500						
ピーク温度 (℃)						150	150	619	無	無	無	150	150	619	無	無	無						
難燃性 UL94判定						V-0	V-0	V-1	V-2	V-2	V-2	規格外	規格外	規格外	規格外	規格外	規格外						
評 価																							

表 7

		参 考 例										
		1 *	2 *	3 *	4 *	5 *	6 *	7 *	8	9	10	11
		5										
組 成 物	添加重量部											
	ケイ素化合物											
	(A)ケイ素含有難燃剤	U1 100	90	80	20	10	0	20	0	0	0	0
	共重合単位 (モル比)	U2 0	10	20	80	90	100	80	0	0	0	0
物	その他のケイ素化合物	—							f r 1	f r 2	f r 3	f r 4
	(B) HIPS 重合体 (重量部)	65						60 5	65			
	CaCO ₃	30										
評 価	表面外観	△	○	○	◎	◎	◎	◎	×	×	×	×

*より好ましい参考例を示す。

表 8

		参 考 例									
		1 2	1 3 *	1 4 *	1 5 *	1 6 *	1 7 *	1 8	1 9	2 0	2 1
		2 5									
組 成 物	添加重量部										
	ケ イ 素 化 合 物	(A) ケイ素 含有難燃剤 共重合単位 (モル比)	U 1 U 2	1 0 0 0	9 0 1 0	8 0 2 0	2 0 8 0	1 0 9 0	0 1 0 0	—	
	その他の ケイ素化合物	—									
	(B) P M M A 重合体 (重量部)	7 5									
評 価	表面外観	△	○	○	◎	◎	◎	◎	×	×	×
	耐傷性	△	○	○	◎	◎	◎	◎	×	×	×

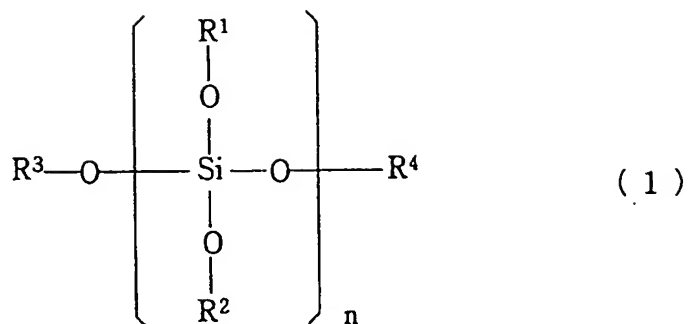
*より好ましい参考例を示す。

産業上の利用可能性

本発明のケイ素含有難燃剤を有機重合体に添加すると、得られた組成物は高度な難燃性のみならず、衝撃強度及び耐熱性を発揮することができる。本発明のケイ素含有難燃剤を有機重合体に添加して得られた組成物は、家電ハウジング、OA機器ハウジング、電子・電気材料、及び自動車材料等の分野で有利に用いることができる。

請 求 の 範 囲

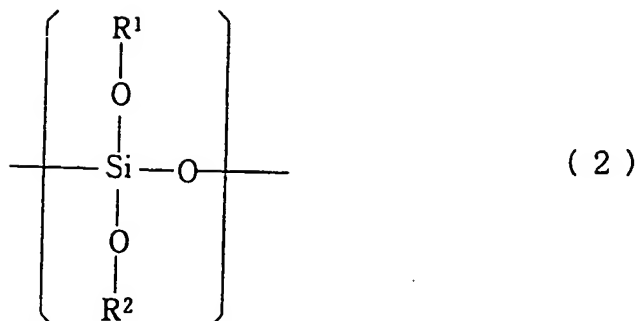
1. 下記式 (1) :



[式中、 R^1 及び R^2 は各々独立して 1 価の $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ の炭化水素基を表し；
 R^3 及び R^4 は各々独立して 1 価又は 2 価の $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ の炭化水素基を表し、但し、 R^3 及び R^4 が各々独立して 2 価の $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ の炭化水素基を表す場合、 R^3 と R^4 は同時に 2 価であり、且つ、互いに結合して環を形成し；そして
 n は、数平均 n 値で表わして 1 以上である。]

で表される単量体、重合体又はそれらの混合物を包含してなり、

上記重合体は、下記式 (2) :



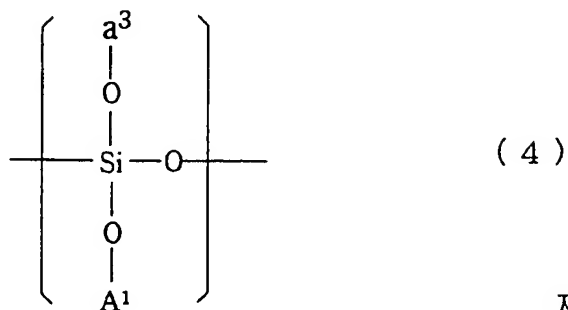
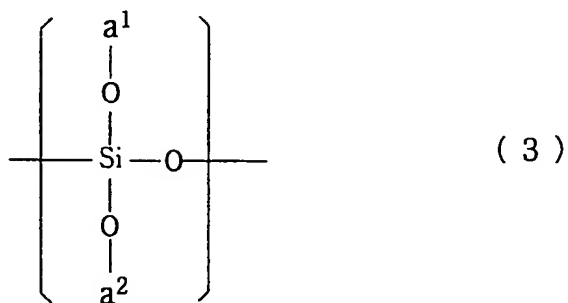
[式中、 R^1 及び R^2 は各々式(1)において定義した通りである。]

で表わされる複数の繰り返し単位を含有し、該繰り返し単位は同じでも異なってもよく、従って上記重合体は単独重合体又は共重合体であり、その際、該共重合体は、ランダム共重合体、ブロック共重合体又は交互共重合体である、ことを特徴とする有機重合体用ケイ素含有難燃剤。

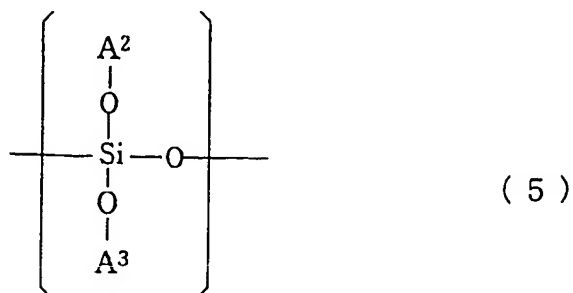
2. 式(1)及び式(2)の R^1 及び R^2 は、各々独立して C_1-C_{20} のアルキル基又は1価の C_6-C_{20} の芳香族基を表し、式(1)の R^3 及び R^4 は、各々独立して C_1-C_{20} のアルキル基又は1価の C_6-C_{20} の芳香族基、又は独立して C_1-C_{20} のアルキレン基又は2価の C_6-C_{20} の芳香族基を表し、但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 の全てが同時にアルキル基又は1価の芳香族基であることはなく、その際、 R^3 及び R^4 が各々独立して C_1-C_{20} のアルキレン基又は2価の C_6-C_{20} の芳香族基を表す場合には、上記但し書きにおけるアルキレン基と2価の芳香族基は、それぞれアルキル基と

1 価の芳香族基と見なすことを特徴とする請求項 1 に記載の難燃剤。

3. 全体として下記式 (3) ~ (5) からなる群より選ばれる少なくとも 2 種の単位を含むことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の難燃剤。



、及び



[式中、 a^1 、 a^2 、及び a^3 は各々独立し

て $C_1 - C_{20}$ のアルキル基を表し、；そして

A^1 、 A^2 及び A^3 は各々独立して 1 価の

$C_6 - C_{20}$ の芳香族基を表す。]

4. R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 の全モル量に対して、該芳香族基が 10 ～ 90 モル% 存在することを特徴とする請求項 2 又は 3 に記載の難燃剤。

5. R^1 及び R^2 が各々独立してメチル基、ブチル基、フェニル基又はベンジル基を表し、そして、 R^3 及び R^4 が各々独立してメチル基、ブチル基、フェニル基又はベンジル基、又は独立してメチレン基、ブチレン基、フェニレン基又はベンジリレン基を表すことを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の難燃剤。

6. 式 (1) の n が 10 以上であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の難燃剤。

7. ゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) により測定して 1,000 ～ 1,000,000 の重量平均分子量を有することを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の難燃剤。

8. 式(1)で表される単量体及び式(1)で表される重合体の混合物を包含してなり、該単量体は、上記混合物の重量に対して1重量%以下存在することを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の難燃剤。

9. 難燃剤を窒素ガス雰囲気置き、雰囲気温度を40℃/分の昇温速度で100℃以上に加熱する加熱試験によって測定して、1%の重量減少を示す温度が100℃以上であることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の難燃剤。

10. JIS-K0101規定にしたがって測定した色数(A P H A)が20以下であることを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の難燃剤。

11. 有機重合体に難燃性を付与する方法であって、有機重合体に請求項1～10のいずれかに記載のケイ素含有難燃剤を添加することを包含することを特徴とする方法。

FIG.1 (a)

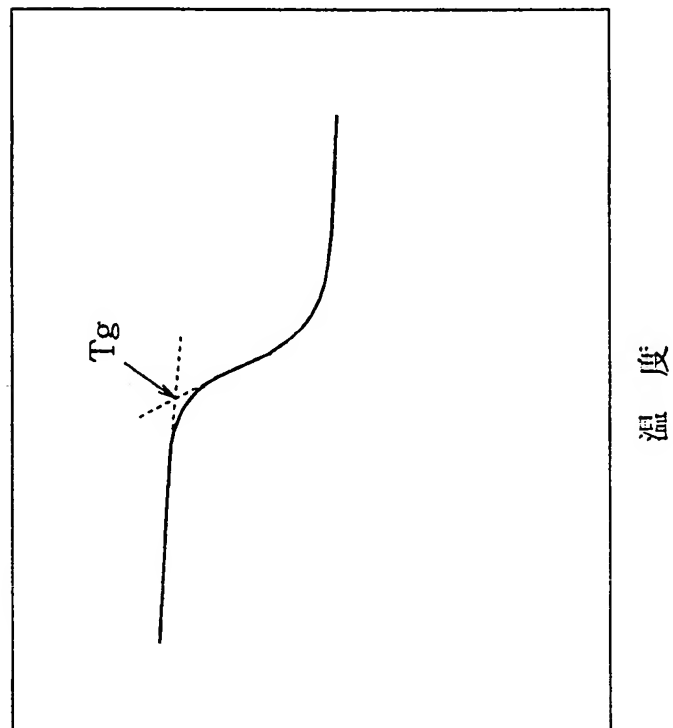
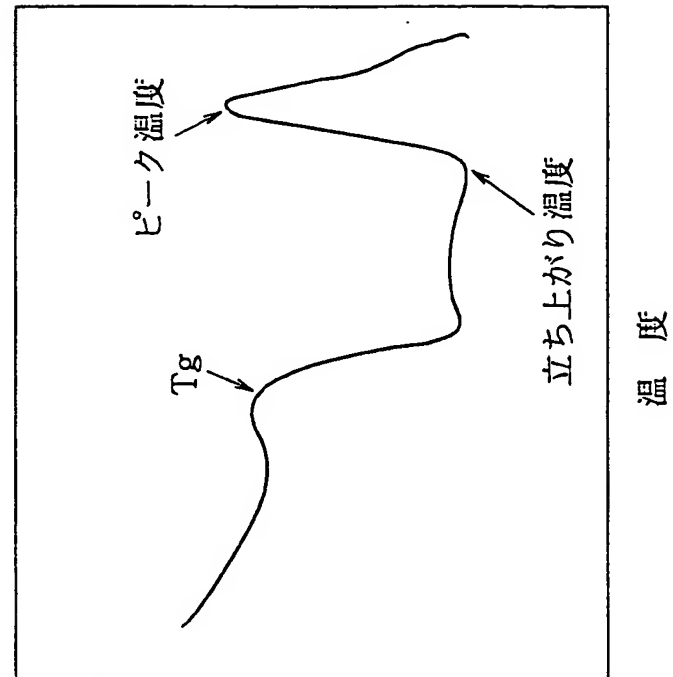


FIG.1 (b)



2/3

FIG.2 (a)

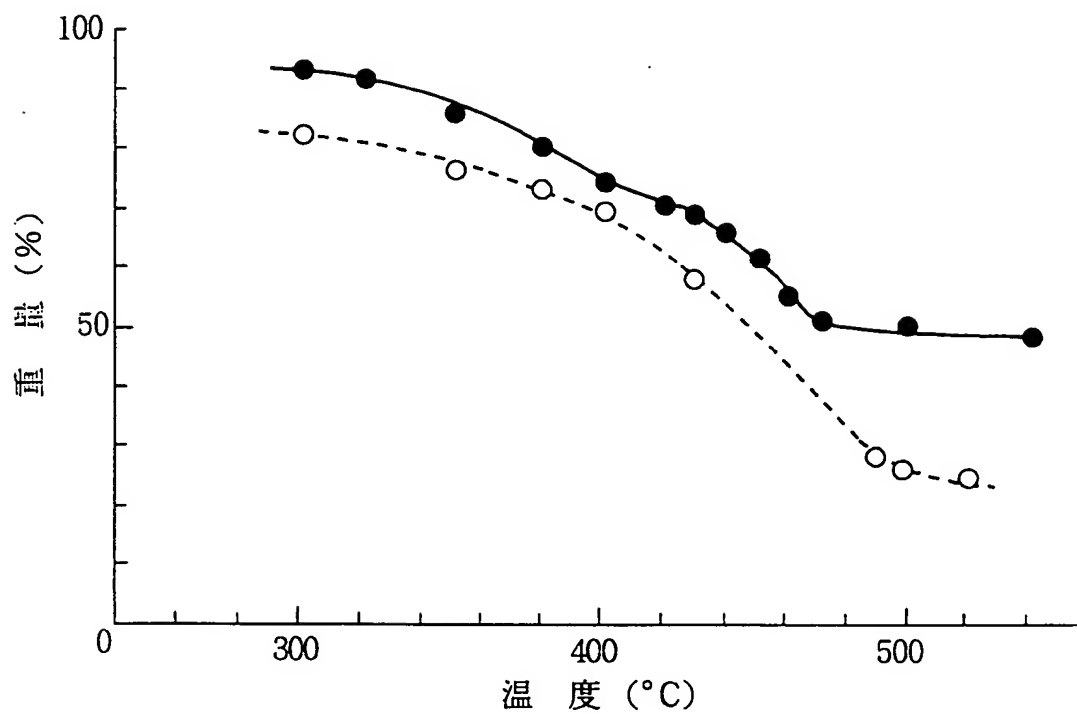
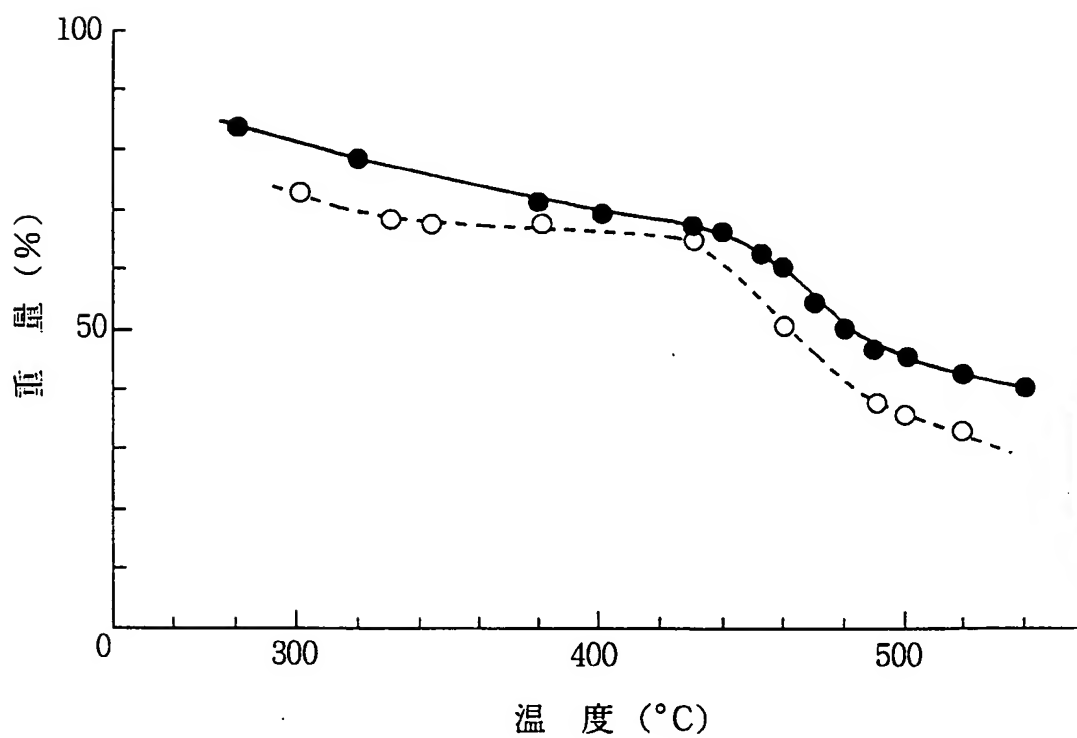


FIG.2 (b)



3/3

FIG.3 (a)

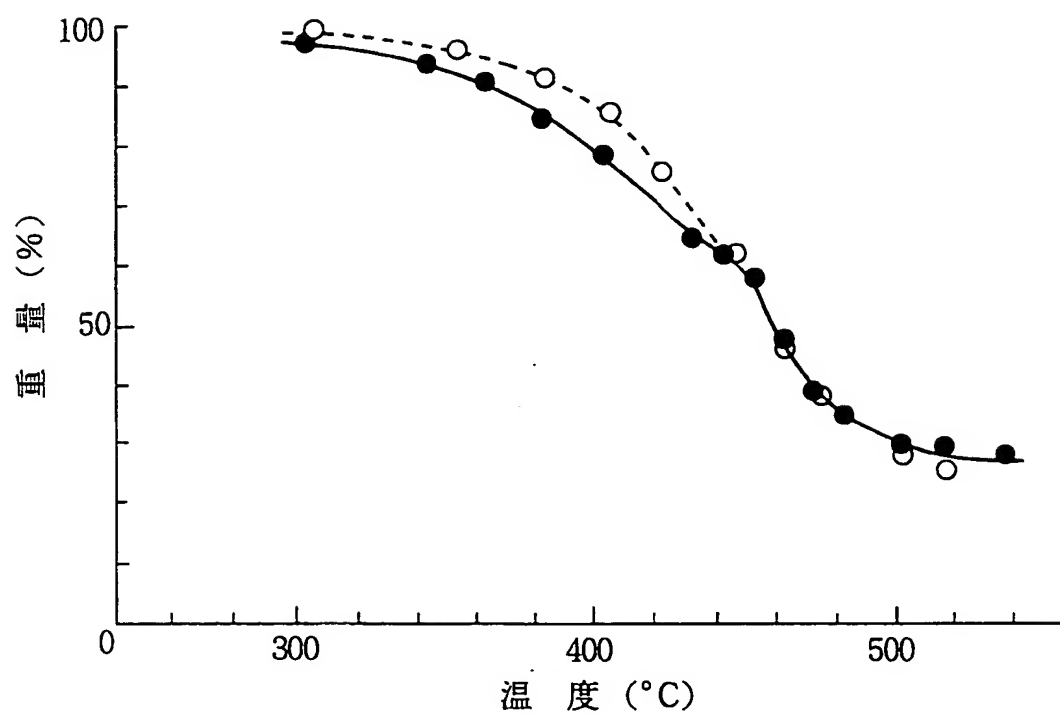
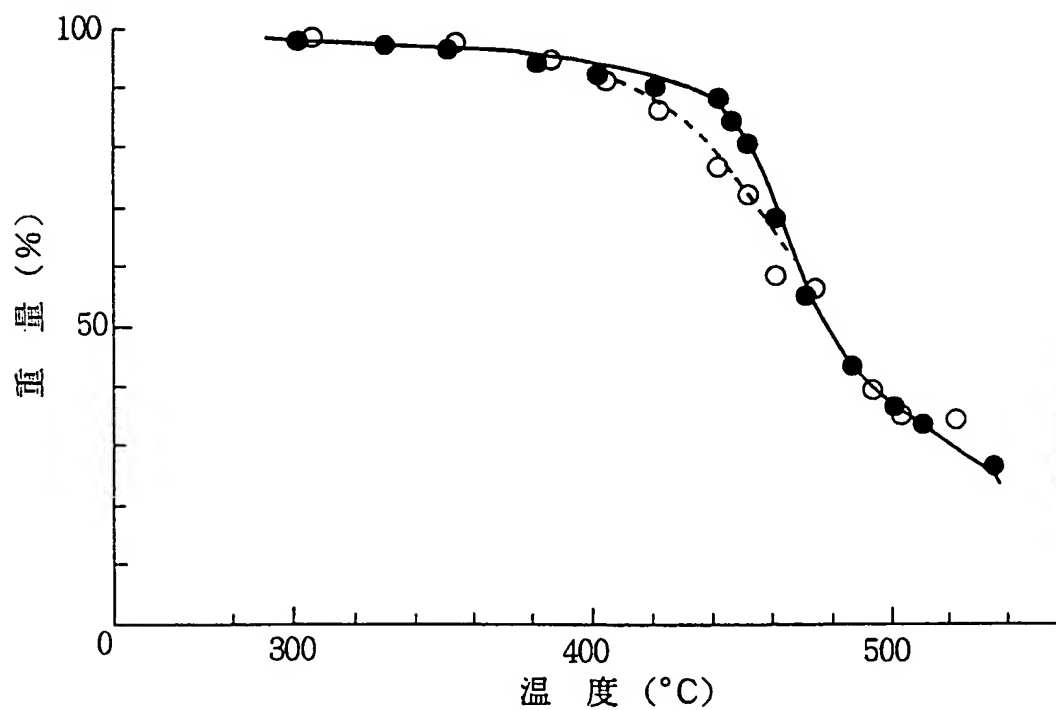


FIG.3 (b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/00500

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ C08L101/00, C08L83/02, C08K5/54, C09K21/14, C08G77/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ C08L1/00-101/14, C08K3/00-13/08, C09K21/14, C08G77/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1997

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 9-302140, A (Mitsubishi Engineering-Plastics Corp.), 25 November, 1997 (25. 11. 97), Claims ; Par. Nos. [0044] to [0047] (Family: none)	1-11
A	JP, 8-259793, A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 8 October, 1996 (08. 10. 96), Claims ; Par. Nos. [0005], [0010] (Family: none)	1-11
X	JP, 9-255812, A (Toray Industries, Inc.), 30 September, 1997 (30. 09. 97), Claims ; Par. Nos. [0027], [0033] (Family: none)	1, 2, 9-11
A	JP, 5-39394, A (Sakai Chemical Industry Co., Ltd.), 19 February, 1993 (19. 02. 93), Claims ;page 2, lines 16 to 38 (Family: none)	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

 Date of the actual completion of the international search
 11 May, 1999 (11. 05. 99)

 Date of mailing of the international search report
 18 May, 1999 (18. 05. 99)

 Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ C08L101/00, C08L83/02, C08K5/54, C09K21/14, C08G77/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ C08L1/00-101/14, C08K3/00-13/08, C09K21/14, C08G77/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-1997年

日本国登録実用新案公報 1994-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 9-302140, A (三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社), 25. 11月. 1997 (25. 11. 97), 特許請求の範囲, [0044]-[0047] (ファミリーなし)	1-11
A	JP, 8-259793, A (日本合成ゴム株式会社), 8. 10月. 1996 (08. 10. 96), 特許請求の範囲, [0005], [0010] (ファミリーなし)	1-11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11. 05. 99

国際調査報告の発送日

18.05.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA / JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

林 美穂

印

4 J

9166

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 9-255812, A (東レ株式会社), 30. 9月. 1997 (30. 09. 97), 特許請求の範囲, [0027], [0033] (ファミリーなし)	1, 2, 9 - 11
A	J P, 5-39394, A (堺化学株式会社), 19. 2月. 1993 (19. 02. 93), 特許請求の範囲, 第2頁16-38行 (ファミリーなし)	1-11